Untersuchungen zur Adsorption komprimierter Gase und zur Grenzschicht von Flüssigkeiten an homogenen Festkörperoberflächen: Das System Propan/graphitierter Kohlenstoff (263–371 K)

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rainer Löring
aus Gelsenkirchen

Bochum November 1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0014

Untersuchungen zur Adsorption komprimierter Gase und zur Grenzschicht von Flüssigkeiten an homogenen Festkörperoberflächen: Das System Propan/graphitierter Kohlenstoff (263–371 K)

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rainer Löring
aus Gelsenkirchen

Bochum November 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
Zusammenfassung		
1	Einführung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Phasengrenze fest/fluid	3
1.3	Problemstellung	6
2	Untersuchung der Grenzschicht einer Flüssigkeit an Festkörperoberflächen (Volumetrische Messungen)	10
2.1	Experimentelles	10
2.1.1	Meßprinzip	10
2.1.2	Apparatur	11
2.1.3	Beschreibung des Meßablaufs	18
2.1.3.1	Kalibrierung	18
2.1.3.2	Messung der Flüssigkeitsdichte	19
2.1.3.3	Adsorptionsmessungen	21
2.1.4	Substanzen und deren Vorbehandlung	22
2.2	Auswertung und Meßergebnisse	26
2.2.1	Dichtemessungen	26
2.2.2	Adsorptionsmessungen	33
2.2.3	Fehlerbetrachtung	33
2.2.4	Diskussion	37

Seite

3	Untersuchungen zur Adsorption aus der Gasphase (Gravimetrische Messungen)	51
3.1	Experimentelles	51
3.1.1	Meßprinzip und Apparatur	51
3.1.2	Durchführung der Messungen	55
3.2	Auswertung	56
3.2.1	Meßergebnisse	56
3.2.2	Analyse der Meßdaten	57
3.2.3	Vergleich mit Ergebnissen des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} der Flüssigkeit an Graphitoberflächen	65
3.2.4	BET-Auswertung	68
3.2.5	Hill-de Boer-Isothermengleichung und Henry-Konstante	74
3.2.6	Anwendung der Isothermengleichung nach Frenkel-Halsey-Hill (FHH)	83
3.3	Thermodynamische Behandlung	93
3.3.1	Grundlagen	93
3.3.2	Filmdrücke π, π_o, π_c	102
3.3.3	Grenzflächenspannung	116
3.3.4	Zweidimensionaler Kompressibilitätsfaktor	120
3.3.5	Adsorptionsenthalpien	123
3.3.6	Bewertung der Ergebnisse	134
	Literaturverzeichnis	136
	Tabellenanhang	141

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Propan an der Oberfläche von graphitiertem Ruß (Graphon und Sterling FT-2800) im Temperaturbereich von 263 K bis 371 K über einen weiten Dichtebereich der Fluiden untersucht. Dabei wurde einerseits die Adsorption aus der Gasphase bis zu Drücken von 47 bar, andererseits der Grenzflächenüberschuß der Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche unter Sättigungsbedingungen bis nahe der kritischen Temperatur gemessen.

Mit Hilfe einer volumetrischen Meßmethode wurde der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} von flüssigem Propan indirekt aus PVT-Messungen bestimmt. Hierbei konnte Γ^{σ} an Graphon und Sterling FT-2800 entlang der Sättigungslinie von etwa 30 K oberhalb der normalen Siedetemperatur bis etwa 0,5 K unterhalb der kritischen Temperatur T_c gemessen werden. Im unteren Temperaturbereich nimmt der Grenzflächenüberschuß mit abnehmender Dichte der Flüssigkeit linear zu. Bei Annäherung an den kritischen Punkt wird jedoch ein Abweichen von diesem Verhalten und eine starke Zunahme des Grenzflächenüberschusses beobachtet. Das Verhalten der beiden untersuchten Systeme unterscheidet sich nur unwesentlich voneinander. Dieses Ergebnis konnte durch eine zunehmende Reichweite des Dichteüberschusses von der Festkörperoberfläche ins Innere der Flüssigkeit gedeutet werden.

Durch Anwendung einer gravimetrischen Meßmethode konnte die

durch Adsorption bedingte Gewichtszunahme der Festkörperprobe direkt gemessen werden. Auf diese Weise wurde der Grenzflächenüberschuß von gasförmigem Propan an Graphon entlang 13 Isothermen zwischen 263 K und 371 K (dicht oberhalb der kritischen Temperatur T_c) bestimmt. Die Messungen unterhalb T_c erstreckten sich bis in die Nähe der jeweiligen Kondensationsgrenze des Dampfes. Die Adsorptionsisothermen sind vom Typ II der Brunauer-Klassifikation. Mit Annäherung an den Sättigungsdampfdruck P_o tritt Mehrschichtadsorption auf. Entlang der überkritischen Isothermen wurde bis zu Drücken von 47 bar gemessen; die Dichte von Propan erreichte dabei Werte bis etwa $1{,}4 \cdot \varrho_c$. Die Grenzflächenüberschuß-Isothermen durchlaufen nahe der kritischen Dichte ϱ_c der Fluiden ein Maximum.

Aus den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen wurde über die integrierte Form der Gibbs-Gleichung der Filmdruck π (bzw. die Änderung der Helmholtz-Oberflächenenergie) an der Phasengrenze Festkörper/Gas berechnet. Dabei wurde zur quantitativen Beschreibung des Anfangsbereichs der Adsorptionsisothermen die zweidimensionale van der Waals-Zustandsgleichung benutzt. Zur Extrapolation der Isothermen nahe dem Sättigungsdampfdruck und zur Ermittlung des Sättigungs-Filmdrucks π_o wurde ein Verfahren entwickelt, welches das Frenkel-Halsey-Hill-Modell benutzt. Der Sättigungs-Filmdruck π_o nimmt mit Annäherung an die kritische Temperatur ab. Aus der Temperaturabhängigkeit von π_o und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ergeben

sich Hinweise auf die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit.

An Hand der Meßergebnisse wurden auch die isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ in Abhängigkeit vom Grenzflächenüberschuß Γ^σ und die molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma$ in Abhängigkeit vom Filmdruck π bestimmt. Beide Adsorptionsenthalpien erreichen vor Ausbildung einer kompletten Monoschicht einen Minimalwert. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit Literaturwerten verglichen.

1 Einführung

1.1 Allgemeines

Mit Adsorption bezeichnet man allgemein die Anreicherung, in einigen Fällen auch die Verringerung (negative Adsorption) einer oder mehrerer Komponenten in einer Grenzschicht zwischen zwei Phasen[1]. Derartige Konzentrationsänderungen wurden beobachtet an den Phasengrenzen von Systemen flüssig/flüssig, flüssig/gasförmig, fest/gasförmig und fest/flüssig[2]. Sie werden hervorgerufen durch Wechselwirkungen physikalischer und/oder chemischer Art zwischen Adsorbat und Adsorbens.

Eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten beschäftigt sich mit der Physisorption von Gasen und der Adsorption aus Lösungen an Feststoffen[3].

Unter Physisorption versteht man eine (relativ) schwache intermolekulare Wechselwirkung zwischen Adsorbens (Feststoff) und Adsorbat ohne Ausbildung chemischer Bindungen, d.h. ohne Austausch von Valenzelektronen. In einfachen Fällen beruht sie überwiegend auf unspezifischen anziehenden Induktions- und Dispersionskräften (sog. London-van der Waals-Kräften) und Abstoßungskräften kurzer Reichweite. Spezifische Wechselwirkungen treten z.B. auf bei der Physisorption von polaren Molekülen an ionischen oder heteropolaren Festkörperoberflächen[4,5].

Die Komplexität solcher Systeme läßt es wünschenswert erscheinen, Adsorptionsuntersuchungen an wohldefinierten

Standardfeststoffen durchzuführen. Hierzu haben sich graphitierte Ruße als Adsorbentien mit ungewöhnlich homogenen Oberflächen bewährt.

Die Physisorption von Dämpfen an Feststoffen führt bei Annäherung an den Sättigungsdruck zur Ausbildung mehrerer adsorbierter Schichten. Oberhalb des normalen Siedepunkts wird der Bereich der Mehrschichtadsorption erst bei relativ hohen Drücken erreicht.
Auch oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs sehen die Adsorptionsisothermen im Anfangsbereich qualitativ ähnlich aus. Bei höheren Drücken werden die Verhältnisse hier jedoch komplizierter, da zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens 'Überschußgrößen' betrachtet werden.
In der Nähe des kritischen Punktes wird eine starke Zunahme der adsorbierten Menge beobachtet[6,7].

Untersuchungen zeigen, daß auch die Dichte von Flüssigkeiten in der Nähe von Festkörperoberflächen zunehmen kann. Dieses Verhalten hat Analogien zur Adsorption komprimierter Gase. Eine Dichtezunahme reiner Flüssigkeiten an Festkörperoberflächen wurde im Fall von langkettigen n-Paraffinen[8], primären aliphatischen Alkoholen[9] und Fettsäuren[10] bei Annäherung an ihren Gefrierpunkt gefunden. Diese Beobachtungen ließen sich durch spezielle Packungseffekte flexibler Kettenmoleküle erklären.

1.2 Phasengrenze fest/fluid

Die Kenntnis des Dichteprofils $\rho(z)$ einer Fluiden an einer adsorbierenden Wand ermöglicht Rückschlüsse auf die molekularen Wechselwirkungen an der Phasengrenze und ist in theoretischer und praktischer Hinsicht von Bedeutung.

Bei tiefen Temperaturen, z.B. nahe dem normalen Siedepunkt des Adsorptivs, kann die Adsorption als Kondensation des Dampfes unter dem Potentialeinfluß der Festkörperoberfläche betrachtet werden. Das Dichteprofil weist in diesem Fall einen Bereich der kondensierten Schicht von nahezu homogener Dichte und einen scharfen Dichteabfall an der Grenze dieser Schicht zur Dampfphase hin auf. Die Dichte der kondensierten Schicht entspricht etwa der Sättigungsdichte der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur. Mit steigender Temperatur wird dieses Modell zunehmend unrealistischer. Oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs ist ein monotoner Dichteanstieg gegen die Festkörperoberfläche hin zu erwarten. Der Übergang zwischen diesen beiden Typen des Dichteprofils ist sicherlich fließend. Dies soll in Abb.1 veranschaulicht werden. Aufgetragen ist die relative Dichteänderung $\Delta\rho(z)=\rho(z)-\rho_B$ in der adsorbierten Schicht, bezogen auf die jeweilige Dichte ρ_B der Flüssigkeit bzw. des Gases (Index B für 'Bulk'-Dichte), als Funktion des Abstandes z von der Wand. Das Rechteckprofil stellt einen hypothetischen Grenzfall dar. Die Überschußdichte $\Delta\rho(z_o)$ unmittelbar an der Wand hängt unter anderem

von ρ_B ab und ist somit temperaturabhängig.
Oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs werden mit Erhöhung des Drucks hohe Dichten, vergleichbar denen einer Flüssigkeit, erreicht. Das Dichteprofil einer komprimierten Fluiden an einer Festkörperoberfläche sollte dementsprechend Ähnlichkeit mit dem einer Flüssigkeit an einer Wand haben. Insbesondere ist anzunehmen, daß der Teilchendichteverlauf einer Flüssigkeit und einer überkritischen Fluiden mit Annäherung an den kritischen Punkt immer ähnlicher werden. Da aber die Teilchendichte $\rho(z_o)$ an der Oberfläche nicht beliebig erhöht werden kann, ist mit einer Zunahme der adsorbierten Menge eine stärkere Reichweite der Dichteinhomogenitäten verbunden.

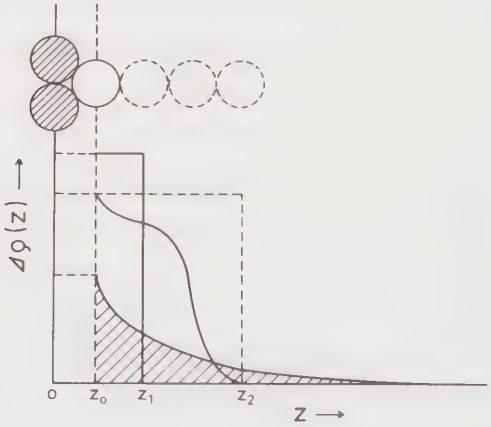


Abb.1 Einfache Dichteprofil-Modelle zur Mehrschichtadsorption an Festkörperoberflächen $(z \geqslant z_o)$

In der kritischen Region können Reichweite und adsorbierte Menge möglicherweise durch andere Faktoren beeinflußt werden als bei der Adsorption bei tieferen Temperaturen.
Die in Abb.1 dargestellten Dichteprofil-Modelle geben den realen Teilchendichteverlauf nahe der Wand bei Mehrschichtadsorption nur unzureichend wieder. Computersimulationen ergeben eine oszillierende Teilchendichteverteilung $\rho^{(1)}(z)$ entsprechend einer vollständigen oder teilweisen Ausbildung einer neuen Schicht[11,12].

Auf experimentellem Wege ist eine direkte Bestimmung des Dichteprofils $\rho(z)$ einer Fluiden an einer adsorbierenden Wand nicht möglich. Das Adsorptionsverhalten fluider Stoffe läßt sich jedoch durch Messung des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} untersuchen, der über die Beziehung

$$\Gamma^{\sigma} = \frac{n^{\sigma}}{A_s} = \int_{z_0}^{\infty} \left[\rho(z) - \rho_B\right] dz \qquad (1)$$

mit der Überschußdichte $\Delta\rho(z)=\rho(z)-\rho_B$, der Überschußmenge n^{σ} und der Festkörperoberfläche A_s verknüpft ist. Entsprechend dieser Definition bezeichnet n^{σ} den Überschuß des Adsorptivs in einem realen System fest/fluid gegenüber einem hypothetischen Referenzsystem, bei dem die Dichte $\rho(z)$ bis zur Gibbs'schen Trennfläche[1] ($z=z_0$) den konstanten Wert ρ_B der Fluiden besitzt. Die Größe Γ^{σ} hat die Dimension einer Menge pro Flächeneinheit und wird daher auch als Grenzflächenkonzentration bezeichnet[1]. In Abb.1 entspricht

Γ^{σ} im unteren Dichteprofil der schraffierten Fläche.
Die Kenntnis des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} sowie die Abschätzung eines Wertes $\rho(z_o)$ für die Dichte der Fluiden unmittelbar an der Oberfläche ermöglichen qualitative Aussagen über die Reichweite der Dichteinhomogenitäten $\Delta\rho(z)$ unter Verwendung unterschiedlicher Dichteprofilmodelle $\rho(z)$[8].

1.3 Problemstellung

Bisherige Adsorptionsuntersuchungen an Festkörperoberflächen wurden meist entweder mit verdünnten Gasen oder Dämpfen durchgeführt.
Um ein möglichst zusammenhängendes Bild vom Adsorptionsverhalten reiner fluider Stoffe zu erhalten, ist es sinnvoll, ein vorgegebenes System fest/fluid innerhalb eines großen Dichtebereichs der Fluiden bei verschiedenen Temperaturen, d.h. im Ein- und Zweiphasenbereich zu studieren. Einerseits stellt dies eine Ergänzung der Untersuchungen zur Adsorption von Flüssigkeiten nahe dem Schmelzpunkt dar. Es klärt die Frage, ob reine Flüssigkeiten auch bei erhöhten Temperaturen nahe einer festen Oberfläche eine erhöhte Dichte besitzen. Andererseits ist eine Gegenüberstellung von Ergebnissen der Gasadsorption bei vergleichbaren Dichten der Fluiden aufschlußreich.
Von Interesse ist ferner die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen an einer festen Oberfläche sowie die Ursache einer Dichteänderung.

Aufgrund einer einfachen Theorie von Steele[14] bzw. Kuni und Rusanov[15] sollte die Dichtezunahme $\Delta\varrho(z)$ an der Wand der Stärke des Adsorptionspotentials und der Kompressibilität χ_T der Fluiden proportional sein. Da χ_T mit Annäherung an die kritische Temperatur T_c stark zunimmt, ist im Rahmen dieser Theorie auch für $\Delta\varrho(z)$ und damit für den Grenzflächenüberschuß Γ^σ eine Divergenz nahe T_c zu erwarten.

Eine zumindest qualitative Überprüfung dieser Theorie kann auf zwei Wegen erfolgen. Dies soll schematisch in Abb.2 veranschaulicht werden.

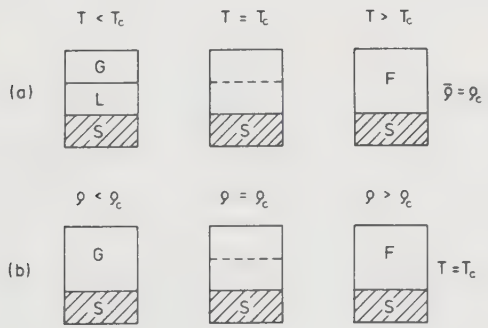


Abb.2 Wege zur Untersuchung der Fluidadsorption an Festkörperoberflächen nahe dem kritischen Punkt der Fluiden

(a) entlang der kritischen Isochore

(b) entlang der kritischen Isotherme

Im ersten Fall erfolgt die Annäherung an die kritische

Temperatur T_c entlang der Sättigungslinie der Fluiden. Hierbei wird die Adsorption einer Flüssigkeit (L) unter jeweiligem Sättigungsdampfdruck an einem Festkörper (S) untersucht. Ein derartiges System besitzt neben der betrachteten Phasengrenze S/L noch jene zwischen Flüssigkeit (L) und Dampf (G), die mit Erreichen der kritischen Temperatur T_c verschwindet. Oberhalb T_c existiert nur eine Phasengrenze fest/fluid (S/F).
Die Bestimmung von Adsorptionsisothermen nahe T_c in einem System fest/gasförmig (S/G) stellt eine zweite Möglichkeit der Überprüfung der Theorie dar. In beiden Fällen sollte sich mit Annäherung an den kritischen Punkt ein übereinstimmendes Adsorptionsgrenzverhalten ergeben.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, an Hand von Ergebnissen (a) einer volumetrischen sowie (b) einer gravimetrischen Meßmethode zur Untersuchung der Adsorption von Fluiden an Festkörperoberflächen die geschilderte Thematik zu diskutieren. Hierbei war es ein primäres Ziel, ein Meßverfahren zur Untersuchung der Adsorption von Flüssigkeiten unter Sättigungsbedingungen bis in die kritische Region zu entwickeln, welches eine direkte Bestimmung des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} ermöglicht. Hieraus lassen sich qualitative Aussagen ableiten, die eine Überprüfung bestehender Modelle und Theorien erlauben.

Ergänzende gravimetrische Messungen zur Untersuchung der Gasadsorption wurden an einer bestehenden Apparatur, die

für die Verwendung leicht kondensierbarer Gase adaptiert werden mußte, durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten wurde auf die theoretische und thermodynamische Auswertung der gewonnenen Adsorptionsdaten gelegt.

2 Untersuchung der Grenzschicht einer Flüssigkeit an Festkörperoberflächen (Volumetrische Messungen)

2.1 Experimentelles

2.1.1 Meßprinzip

Die volumetrische Bestimmung des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} von Flüssigkeiten an Festkörperoberflächen erfolgt nach einer ursprünglich für komprimierte Gase[38] und für nichtflüchtige Flüssigkeiten[8] entwickelten dilatometrischen Meßmethode.

Die Überschußmenge n^{σ} und der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} einer Flüssigkeit (Menge n^{l}, Volumen V^{l}) in der Suspension eines Adsorptionsmittels (Oberfläche A_s) ergeben sich bei bekannter Dichte ρ^{l} der reinen Flüssigkeit über die Beziehung

$$n^{\sigma} = \Gamma^{\sigma} \cdot A_s = n^{l} - \rho^{l} V^{l}. \qquad (2)$$

Das Flüssigkeitsvolumen V^{l} erhält man aus der Feststoffeinwaage m_s und dem Volumen $V^{l,s}$ von Flüssigkeit plus Feststoff über

$$V^{l} = V^{l,s} - (m_s/\rho_s). \qquad (3)$$

Hier ist ρ_s die Dichte des Feststoffes. In derselben Meßanordnung wird zunächst die Dichte ρ^{l} der Flüssigkeit ohne

Adsorptionsmittel und anschließend das Volumen V^1 einer bekannten Flüssigkeitsmenge n^1 im Kontakt mit dem feinverteilten inerten Festkörperpulver bestimmt. Bei dieser Differenzmethode fallen eventuelle systematische Meßfehler weniger ins Gewicht als bei einer unabhängigen Bestimmung der Dichte der Flüssigkeit.
Eine modifizierte Meßtechnik[16], bei der alle Messungen in einem verschließbaren Dilatometer innerhalb eines temperierten Autoklaven mit Sichtfenstern erfolgen, ermöglichen Adsorptionsuntersuchungen entlang der Sättigungslinie der Flüssigkeit bis in die Nähe der kritischen Temperatur.

2.1.2 Apparatur

Einen Überblick über die verwendete Meßanordnung geben die Abbildungen 3 und 4.

Dilatometer

Das aus Duranglas gefertigte Dilatometer (1) in Abb.3 hat ein Füllvolumen von ca. 13,5 cm^3. Es besitzt ein druck- und vakuumdichtes Metallventil (2) mit einem Vakuumschraubanschluß (3). Die Dichtung erfolgt fettfrei mit Hilfe von Viton-O-Ringen. Das Ventil wurde so konstruiert, daß die Metallspindel (4) zum Füllen des Dilatometers mit Feststoffpulver herausgeschraubt werden kann. Das Vorratsgefäß (5) ermöglicht das Einfüllen von etwa 12 cm^3 Pulver. Um mit einer Flüssigkeitsfüllung in einem möglichst großen Tempe-

raturbereich messen zu können, sind die Meßintervalle A bis D mit je 5 Eichmarkierungen (6) durch Kapillarverdickungen voneinander getrennt. Die Ablesung der Höhe des Flüssigkeitsmeniskus erfolgt in jeweils einem dieser Meßintervalle.

Autoklav

Zur Verhinderung von Druckdifferenzen zwischen dem Inneren des Dilatometers und seiner äußeren Umgebung wurde während der Messungen ein Autoklav mit Sichtfenstern (Abb.3) verwendet (vgl. 2.1.3.2). Die dargestellte Konstruktion hat sich gegenüber einer früheren Lösung[16] als vorteilhaft erwiesen.

Das Dilatometer befindet sich hierbei in einem einseitig zylindrisch ausgebohrten Plexiglasstab mit einer verbliebenen Wandstärke von 15 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm. Das verwendete Material (Polymethacrylester) wurde nach der Bearbeitung optisch klar poliert. Dieser Plexiglaseinsatz (8) ist ummantelt mit einem beidseitig verschraubbaren Rohr aus VA-Stahl von 5 mm Wandstärke (9). Die obere Schraubkappe (10) enthält eine Durchführung für einen Temperaturfühler (Pt 100) (11). Eine temperaturbedingte Ausdehnung des Pleximaterials in Längsrichtung wird durch den Einsatz von O-Ringen (ø 5 mm) (12) ermöglicht. Sie dienen gleichzeitig zur Abdichtung. Änderungen der Länge des Plexiglaseinsatzes durch Temperatur- und Druckeinflüsse werden durch geeignete Distanzringe (13) ausgeglichen. Zwei gegenüberliegende, parallel zur Längsachse verlaufende lichte Fensteröffnungen (14) von 6 mm Breite ermöglichen die

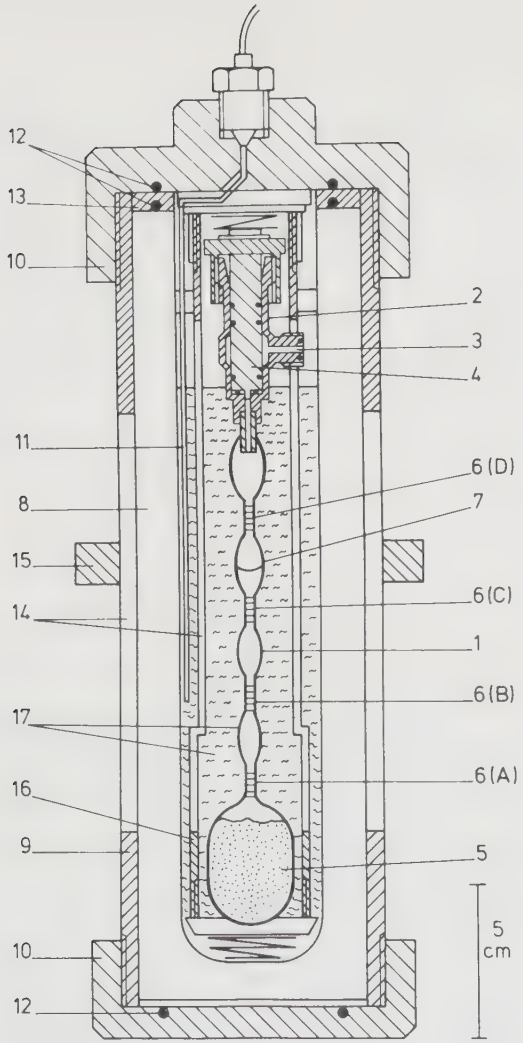


Abb.3 Autoklav mit Dilatometer (Erläuterungen im Text)

Beobachtung der Eichmarkierungen des Dilatometers. Eine massive abnehmbare Metallschelle (15) verstärkt den Stahlmantel in Höhe der Fenster.
Um einen besseren und schnelleren Temperaturausgleich zwischen der Umgebung des Autoklaven und dem Dilatometer im Inneren zu erreichen, befindet sich dieses zusätzlich in einer Kupferhülse (16). Die Hülse läßt sich beidseitig verschrauben und ist ebenfalls mit zwei Fensteröffnungen (14) versehen. Der Kontakt von Dilatometerventil, Kupferhülse und oberer Schraubkappe mittels großflächiger Federn bewirkt guten Wärmeübergang.
Der Plexiglaseinsatz ist teilweise mit Meßflüssigkeit (17) technischer Qualität gefüllt.

Einfüll- und Vakuumapparatur

Die Füllung des Dilatometers mit kondensiertem Meßgas sowie die Bestimmung der eingefüllten Menge n (vgl. 2.2.1) geschieht an einer gasvolumetrischen Apparatur (Abb.4). Hierzu kann das Meßgefäß mit dem Vakuumschraubanschluß (3) (Abb.3) an den Gewindeanschluß (A) geschraubt und über Ölrotations- und Quecksilberdiffusionspumpe (Q) evakuiert werden. Die Kontrolle des Vakuums geschieht über drei Druckmeßröhren (TD und PD). Meßgas wird in das Vorratsgefäß (G) gefüllt, im Bad (B) (Fassungsvermögen ca. 50 l) temperiert und eine definierte Menge über das Teflonventil T2 in das Dilatometer einkondensiert. Aus PVT-Daten läßt sich diese Gasmenge bestimmen. Hierzu wurde das Gesamtvolumen des Vorratsgefäßes (G) einschließlich aller wärmeisolierten Zulei-

tungen bis zur Eichmarkierung (E) bei 30 °C geeicht[16].

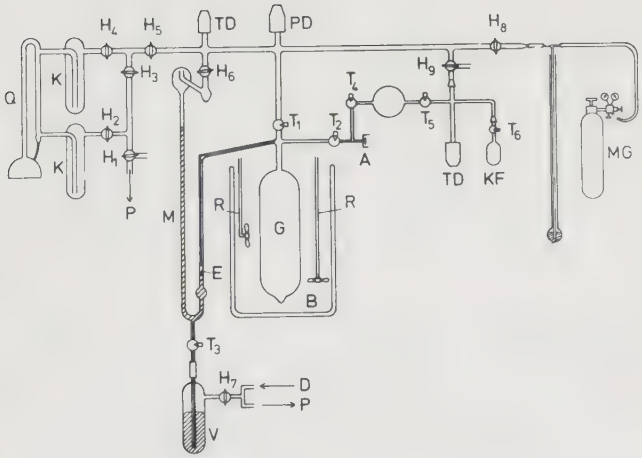


Abb.4 Einfüll- und Vakuumapparatur

Zur Druckmessung ist das Quecksilbermanometer (M) vorgesehen. Die Ablesung erfolgt mit Hilfe eines Kathetometers. Durch Anlegen von Druckluft bzw. Vakuum kann hierbei der Quecksilbermeniskus im rechten Schenkel des U-Rohres in Höhe der Markierung (E) fixiert werden. Diese Einstellung entspricht einem konstanten Volumen des Vorratsgefäßes (Volumen bei 30 °C : ca. 7650 cm^3, vgl. 2.1.3.1).
Über den Hahn H9 kann der Vakuumteil der Apparatur zum Entgasen von kondensierten Meßgasproben sowie Feststoffpulver verwendet werden.

Temperaturmessung und -regelung

Zur Temperierung des Gasvorratsgefäßes (G, Abb.4) dient ein Flüssigkeitsthermostat mit einer 1000W-Heizspirale, einem Kontakt-Thermometer und einem Zweipunkt-Impuls-Regler (MGW Lauda, Typ Universal-Relaisbox R3). Eine geeignete Anordnung eines Rührers (R) und einer modifizierten Eintauchpumpe (Fa. Heidolph, Typ EP5) mit großem Düsenring bewirkt eine rasche Durchmischung des Bades. Der Stahlmantel des Bades ist gegen Wärmeverluste durch eine dickwandige Ummantelung aus Isolationsmaterial geschützt. Auf diese Weise konnten Temperaturregelschwankungen kleiner als ± 0,05 K und Temperaturgradienten kleiner als ± 0,1 K gehalten werden. Die Absolutgenauigkeit der Regeltemperatur von 30 °C wird auf besser als ± 0,2 K geschätzt. Zur Temperaturkontrolle dient ein Kalorimeterthermometer mit einer Auflösung von 0,01 K.

Das Meßsystem, bestehend aus Dilatometer und Autoklav, wird innerhalb eines wärmeisolierten Durchsichtthermostaten (MGW Lauda, Typ D40) temperiert. Dieser ist mit einem Vorthermostaten (Fa. Haake, Typ NBS) und einem Durchlaufkühler (Fa. Lauda, Typ DLK 30) verbunden. Sie dienen dazu, die Temperatur der Badflüssigkeit im Durchsichtthermostaten (Äthylenglykol/Wasser) im Meßbereich von -10 bis +100 °C etwa 0,5 K unterhalb der Meßtemperatur konstant zu halten. Es wurde eine Regeleinheit, bestehend aus einem Zweipunkt-Regler (Fa. Haake, Typ TP 22) mit Temperaturfühler (Pt 100), einem Programmgeber (Fa. Haake, Typ PG 12) und einer Relaisbox

(Fa. Haake, Typ R20) eingesetzt. Die exakte Regelung der Meßtemperatur erfolgte innerhalb des Durchsichtthermostaten mittels eines Temperaturmeßgerätes mit Proportionalregler (Fa. Knauer) über einen Thermistorfühler und eine 75W-Heizspirale. Laut Herstellerangaben spricht in dieser Anordnung der Regler bei einer Temperaturabweichung von $1 \cdot 10^{-4}$ K an. Im Temperaturbereich von 10 bis 70 °C wurden pro Meßperiode Regelschwankungen von weniger als ± 0,005 K, im übrigen Bereich von weniger als ± 0,01 K registriert.

Der Temperaturmessung dienten sowohl innerhalb des Autoklaven (11, Abb.3) als auch, zur Kontrolle des Temperaturausgleichs, innerhalb des Durchsichtthermostaten geeichte Widerstandsthermometer (Pt 100) in Verbindung mit einem 5 1/2-stelligen Digitalmultimeter (Fa. Fluke, Typ 8800A). Einer Auflösung von 1 mΩ bei einem Anzeigeumfang von 200 Ω entsprachen etwa 0,0025 K. Zur Kalibrierung wurden die Fühler über den gesamten Temperaturmeßbereich in einem institutseigenen Eichbad mit zwei Widerstandsthermometern (Pt 25) verglichen, zu denen Eichtabellen der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig vorlagen. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Widerstände wurde durch eine geeignete Funktion auf besser als ± 0,0012 Ω wiedergegeben. Ein konstant auf 40 °C in einem Kupferblock temperierter gealterter Manganin-Widerstand von 10,000 ± 0,001 Ω diente während der Messungen als interne Referenz zur ständigen Kontrolle der Temperaturfühler und des Anzeigegerätes. Für die gewählte Differenzmeßmethode zur Untersuchung der

Adsorption von Flüssigkeiten an Festkörperoberflächen (vgl. 2.1.1 und 2.2.2) ist in erster Linie die exakte Reproduzierbarkeit und Relativmessung von Temperaturen von Bedeutung.
Die Absolutgenauigkeit der Temperaturangaben wird auf besser als ± 0,1 K geschätzt.

2.1.3 Beschreibung des Meßablaufs

2.1.3.1 Kalibrierung

Die Volumeneichungen des Gasvorratsgefäßes (G, Abb.4) und des Dilatometers (Abb.3) wurden an anderer Stelle[16] ausführlich beschrieben.
Für die Bestimmung der in das Dilatometer kondensierten Gasmenge aus PVT-Daten wird das Füllvolumen V_G des Vorratsgefäßes einschließlich Zuleitungen benötigt. Es wurde bei 30 °C gasvolumetrisch und gravimetrisch bestimmt. Durch geringfügige Variation des so erhaltenen Mittelwertes innerhalb der Fehlergrenzen dieser Eichung war es möglich, bei 20 °C die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Sättigungsdichte des kondensierten Meßgases mit einem Literaturwert in Übereinstimmung zu bringen (vgl. 2.2.1). Der so gewonnene Wert des Füllvolumens wurde für die weiteren Auswertungen benutzt.
Das Volumen des Dilatometers wurde in Abhängigkeit von der Füllhöhe und der Temperatur geeicht. In jedem der Meßinter-

valle A bis D (Abb.3) ließ sich das Volumen V als Funktion der Temperatur T und des Abstandes h des Meniskus von der untersten Eichmarkierung (h=0) des Meßintervalls J ausdrücken:

$$V^J_{(h,T)} = V^J_{(0,T_o)} + \frac{\partial V}{\partial h} h + \frac{\partial V}{\partial T} (T-T_o) .$$

In ähnlicher Weise wurde das Gesamtvolumen V_o bis zum Ventilabschluß bestimmt. Als Eichflüssigkeiten dienten destilliertes Wasser und Quecksilber.

2.1.3.2 Messung der Flüssigkeitsdichte

Eine ausreichende Menge Meßgas wurde mit flüssigem Stickstoff in die zuvor evakuierte Kühlfalle (KF) der Vakuumapparatur (Abb.4) einkondensiert und entgast (vgl. 2.1.4). Das sorgfältig gereinigte Dilatometer wurde an den Gewindeanschluß (A) geschraubt, die gesamte Anordnung bei geschlossenem Ventil T6 mit Meßgas gespült, Hahn H8 geschlossen und die Apparatur erneut evakuiert. Nach Schließen der Hähne H5 und H6 und des Ventils T5 konnte das gereinigte Meßgas vorsichtig verdampft und aus der Kühlfalle (KF) über H9 und T1 in das Vorratsgefäß geleitet werden. Zunächst wurde mit Hilfe des Manometers grob ein Anfangsfülldruck von etwa 500 mmHg eingestellt und das Ventil T1 geschlossen. Das Gasvorratsgefäß wurde im Bad (B) auf 30 °C temperiert. Während der Dauer des Temperaturausgleichs von 45 bis 60

Minuten erwies es sich als zweckmäßig, den linken Manometerteil über H6 sowie das Dilatometer über T4, T5 und H9 unter Vakuum zu halten. Durch Anlegen von Druckluft oder Vakuum konnte der Quecksilbermeniskus im rechten Manometerschenkel exakt in Höhe der Referenzmarkierung (E) eingestellt werden. Die Druckbestimmungen am Manometer erfolgten mit Hilfe eines Kathetometers. Zwei horizontale Schlitzblenden, die in gleicher Höhe vor und hinter dem von hinten beleuteten Hg-Meniskus angebracht waren, erhöhten die Reproduzierbarkeit der Ablesungen.
Eine gewünschte Menge Meßgas konnte über T2 nach Schließen von T4 in das Dilatometer einkondensiert werden. Die Bestimmung des Enddrucks im Vorratsgefäß erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Um eine einseitige Druckbelastung der Dilatometerwandung zu verhindern, wurde der Autoklav teilweise mit kondensiertem Meßgas technischer Qualität gefüllt. Hierzu erfolgte eine stufenweise Abkühlung des Autoklaven in einem Eisbad sowie in pulverisiertem Trockeneis auf unter -50 °C. Eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kupferrohrspirale ermöglichte eine rasche Kondensation des Gases direkt aus der Gasflasche. Das verschlossene Dilatometer wurde in der Kupferhülse (16, Abb.3) im Autoklaven fixiert. Dieser wurde druckdicht verschraubt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Durchsichtthermostaten temperiert.

Durch Variation der Badtemperatur wurde der Flüssigkeits-

meniskus im Dilatometer sukzessive in jedem der Meßintervalle (vgl. 2.1.3.1) eingestellt. Die Bestimmung der Höhe des Flüssigkeitsmeniskus bezüglich der untersten Eichmarkierung des jeweiligen Intervalls erfolgte mit einem Kathetometer nach Temperaturausgleich im System (d.h. wenn sich der Meniskusstand innerhalb von 15 Minuten nicht mehr änderte). Die zugehörige Meßtemperatur wurde über Temperaturfühler innerhalb und außerhalb des Autoklaven registriert.

Der Autoklav wurde nach Beendigung einer Meßreihe erneut abgekühlt, das Dilatometer konnte entnommen, entleert und für eine neue Füllung vorbereitet werden. Die Flüssigkeitsfüllung des Autoklaven wurde weiter benutzt.

2.1.3.3 Adsorptionsmessungen

Das sorgfältig gereinigte Dilatometer wurde in einem teilklimatisierten Raum auf einer Halbmikrowaage (Fa. Mettler, Typ H 542) gewogen. Nach geeigneter Vorbehandlung (2.1.4) wurde das pulverförmige Adsorbens in das Vorratsgefäß des Dilatometers (5, Abb.3) eingefüllt. Dies erfolgte nach Entfernung der Ventilspindel (4) mittels einer in hochfrequente Schwingungen versetzten Kanüle, um eine Beschmutzung des oberen Dilatometerteiles zu verhindern. Ein Kontakt des Adsorbens mit der Atmosphäre war hierbei ohne aufwendige Vorkehrungen nicht zu umgehen.
Die Füllmenge konnte durch Rückwägung des Dilatometers be-

stimmt werden. Bei allen Gewichtsbestimmungen wurde der Auftrieb in Luft berücksichtigt. Anschließend wurde das Adsorbens im Dilatometer entgast. Dazu wurde das Dilatometer zunächst über eine Tonfritte vorsichtig evakuiert, um Substanzverluste auszuschließen. Nach Erreichen des Pumpenendvakuums konnte das Dilatometerventil geschlossen, das evakuierte Dilatometer am Anschluß (A) der Einfüllapparatur verschraubt und wie beschrieben (2.1.3.2) mit kondensiertem Meßgas gefüllt werden.
Die nachfolgenden volumetrischen Messungen am System Festkörper/Flüssigkeit wurden völlig analog zur Bestimmung der Dichte der reinen Flüssigkeit durchgeführt. Die Zeit zur Einstellung des Temperatur- bzw. Adsorptionsgleichgewichtes schwankte zwischen 1/2 und ca. 12 Stunden. Die Masse des eingefüllten Adsorbens wurde nach Beendigung einer Adsorptionsmeßreihe durch Rückwägung des Dilatometers kontrolliert. Langsames Verdampfen der Meßflüssigkeit über eine Tonfritte beim Entleeren des Dilatometers verhinderte, daß Festkörperpulver mitgerissen wurde. Jede Adsorbensfüllung wurde in der Regel mehrmals verwendet.

2.1.4 Substanzen und deren Vorbehandlung

Meßgas

Für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der unter 1.3 erwähnten Systeme sowie die unter 2.2.1 zusammengefaßten Dichtemessungen wurde Propan von ≥ 99,95 Vol.%

garantierter Reinheit verwendet. Das Gas wurde von der Deutschen Edelgas GmbH, Düsseldorf, bezogen (A). Eine kleinere Probe (B) stammte von der Firma Messer-Griesheim, Duisburg.

Gaschromatographische Überprüfungen der Herstellerangaben erwiesen sich als notwendig. Eine Probe mußte wegen mangelhafter Reinheit beanstandet werden. Für die dilatometrischen Messungen wurde das Meßgas durch wiederholtes Ausfrieren und Abpumpen des Dampfes sorgfältig entgast. Die Entfernung von Resten von Fremdgas war für reproduzierbare Messungen in der Nähe der kritischen Temperatur von Bedeutung. Die Sättigungsdichten von flüssigem Propan unterschiedlicher Hersteller unterschieden sich meßbar (vgl. 2.2.1).

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über einige wichtige Stoffeigenschaften von reinem Propan.

Tabelle 1 Charakteristische Stoffeigenschaften von Propan

		NBS[17]	API[18a]
Molare Masse	M /g mol^{-1}	44,097	
Norm. Siedepunkt	t_b /°C	-42,079	
Flüssigkeitsdichte am N.S.	ρ_b^l /mol dm^{-3}	13,168	
Dampfdichte am N.S.	ρ_b^g /mol dm^{-3}	0,05485	
Krit. Temperatur	t_c /°C	96,65	96,67
Krit. Druck	P_c /bar	42,42	42,47
Krit. Dichte	ρ_c /mol dm^{-3}	4,96	4,92

Adsorbentien

Die Adsorptionsmessungen erfolgten an zwei graphitierten Rußen unterschiedlicher spezifischer Oberfläche mit den Bezeichnungen Graphon und Sterling FT-2800.

Graphon* entsteht durch Graphitierung[19] von Spheron 6*, einem durch unvollständige Verbrennung von Erdgas (Channel-Verfahren) gebildeten Ruß[20]. Die verwendete Probe stammte von Cabot Corporation, Massachusetts (U.S.A.). Die spezifische Oberfläche wurde durch Tieftemperatur-Adsorption von Stickstoff (a_{N_2} = 0,162 nm^2) nach der BET-Methode zu a_s = 87 m^2g^{-1} bestimmt[21]. Findenegg[9] gibt die durch Verdrängung von flüssigem Cyclohexan bestimmte Massendichte ϱ_s von Graphon als Funktion der Temperatur an:

$$\varrho_s/g\ cm^{-3} = 1{,}9087 - 2{,}5\cdot10^{-5}(t/^{\circ}C - 20).$$

Untersuchungen von Graham[23] zeigten, daß nur 1,25 % der Oberfläche von Graphon geometrische Heterogenität aufweist.

Sterling FT-2800 ist ein aus polygonalen Teilchen bestehender graphitierter Thermalruß sehr hoher Oberflächenhomogenität[24]. Das Ausgangsmaterial wird technisch durch thermische Spaltung von Erdgas (Kokereigas) dargestellt[20]. Eine Diskussion des Temperatureinflusses auf den Graphitierungsprozeß findet sich z.B. bei Schaeffer et al.[25].

---

* Handelsbezeichnung der Cabot Corp., Mass. (U.S.A.)

Die hier benutzte Probe wurde von der Sigri Elektrographit GmbH, Meitingen, bei 2800 °C 4 Stunden in Argon-Atmosphäre graphitiert. Für die spezifische Oberfläche wurde zunächst ein Wert von $a_s = 11{,}1\ m^2\ g^{-1}$, für die Massendichte ein Wert von $\rho_s = 2{,}14\ g\ cm^{-3}$ angenommen. Diese Angaben entsprechen denen für eine ähnlich hergestellte Probe desselben Ausgangsmaterials, die als Oberflächenstandard der IUPAC Verwendung findet[7].

Zu Beginn der Adsorptionsmessungen wurden die Adsorbentien bei 400 °C unter einem Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar mehrere Stunden entgast und nach dem Abkühlen unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

2.2 Auswertung und Meßergebnisse

2.2.1 Dichtemessungen

Die Sättigungsdichte ρ_o^l von flüssigem Propan wurde zu jeder Meßtemperatur T innerhalb einer dilatometrischen Dichtemeßreihe, d.h. zu jeder Ablesung in einem der Kapillarbereiche des Dilatometers, berechnet. Man erhält

$$\rho_o^l = \frac{n^l}{V^l} = \frac{1}{V^l} \cdot \left[n - \frac{P_o \cdot (V - V^l)}{RT \cdot Z_o} \right] \qquad (4)$$

n = Gesamtmenge der Meßsubstanz im Dilatometer

n^l, V^l = Menge, Volumen der flüssigen Phase im Dilatometer

V = Gesamtvolumen des Dilatometers

P_o = Sättigungsdampfdruck der Meßsubstanz bei der Temperatur T

Z_o = Kompressibilitätsfaktor des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T .

Die Volumina V und V^l wurden an Hand von Eichfunktionen des Dilatometers (vgl. 2.1.3.1) ermittelt.
Die Bestimmung der Gesamtmenge n an Meßsubstanz im Dilatometer erfolgt an der gasvolumetrischen Einfüllapparatur. Sie setzt die Kenntnis der Gasdichte im temperierten Gasvorratsgefäß (s. Abb.4) voraus. Ihre Berechnung erfolgte durch einen üblichen Virialansatz mit einem aus Literaturdaten inter-

polierten Wert des 2. Virialkoeffizienten[16,26,27]. Der zugehörige Gasdruck im konstant temperierten (30 °C) Vorratsgefäß ergab sich aus den Manometerablesungen, die entsprechend umgerechnet wurden[16,28].

Werte für den Sättigungsdampfdruck P_o und den Kompressibilitätsfaktor Z_o des gesättigten Dampfes wurden der Literatur entnommen. Kreglewski[18b] gibt für Propan die Parameter einer Dampfdruckgleichung der modifizierten Antoine-Form an:

$$\log(P_o/P^\dagger) = (A - 2{,}88081) - B/(C+t) + D\cdot\tau^n + E\cdot\tau^8 + F\cdot\tau^{12}$$

mit

$$\tau = (T-T_o)/T_c$$

$$P^\dagger = 1 \text{ atm}^{*}$$

$$t/^{o}C = T/K - 273{,}15 \,. \qquad (5)$$

Zu jeder Meßtemperatur wurde mit Hilfe eines hierzu entwickelten Computerprogramms der Kompressibilitätsfaktor Z_o aus tabellierten Werten[18d] nach einem von Aitken entwickelten Schema[29] interpoliert. Um den Dichteverlauf nahe dem kritischen Punkt korrekt wiederzugeben, wurden in diesem Temperaturbereich die Literaturdaten von Z_o mit Hilfe von Gl.5 in die entsprechenden Gasdichten ρ_o^g umgerechnet, denen die Parameter K und β der Gleichung

$$\rho_o^g = \rho_c - K\,(T_c - T)^\beta \qquad (6)$$

angepaßt wurden. Zur Temperaturabhängigkeit von Z_o besteht

---

* 1 atm = 1,01325 bar = 101325 N m^{-2}

ein einfacher Zusammenhang. Der kritische Exponent wurde auf diese Weise zu $\beta = 0{,}355$ bestimmt. Ein Vergleich mit Literaturwerten[28b] für β* diente als zusätzliches Kriterium für die Richtigkeit der berechneten Gasdichten.

Der 2. Term des Klammerausdrucks in Gl.4 kann als rechnerische Dampfraumkorrektur aufgefaßt werden. Er stellt den bei konstanter Füllhöhe mit zunehmender Temperatur wachsenden Anteil n^g der Meßsubstanz im Dampfraum des Dilatometers dar. Je größer dieser Term ist, desto stärker wird die experimentell bestimmte Flüssigkeitsdichte ϱ_o^l von der Gasdichte beeinflußt. Deren korrekte Berechnung ist daher nahe der kritischen Temperatur von besonderer Wichtigkeit. Auf dieses Problem wird nachfolgend noch näher eingegangen.
Der maximale Bruchteil n^g/n der Meßsubstanz in der Dampfphase betrug im Temperaturbereich von 10 bis 95 °C zwischen 0,3 und 7,0 %.

Die experimentell bestimmten Flüssigkeitsdichten, die interpolierten Literaturwerte der Gasdichte sowie der arithmetische Mittelwert beider Größen sind in Abb.5 als Funktion der Temperatur dargestellt.
Bis etwa 85 °C ergab die Auswertung für unabhängige Meßreihen eine Reproduzierbarkeit der Werte der Flüssigkeitsdichte innerhalb von $\pm\, 2 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3}. In Abb.6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit Werten von Goodwin[17] verglichen. Ebenfalls vorliegende Daten des American Petroleum

---

* $\beta = 0{,}355 \pm 0{,}015$

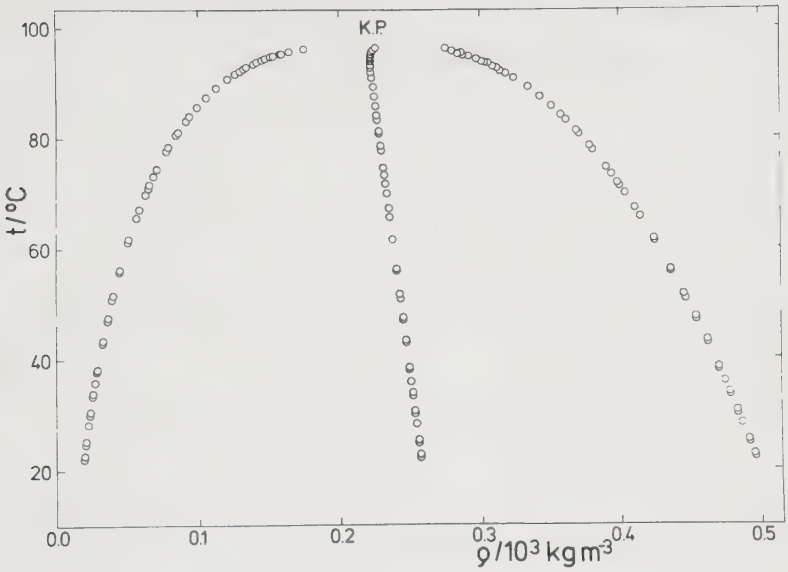


Abb.5 Sättigungsdichten von flüssigem (diese Arbeit) und gasförmigem[18b,d] Propan

Institute (API)[18c] wurden nicht benutzt, da dort die Flüssigkeitsdichte oberhalb 70 °C nur auf ± $1 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} genau angegeben wird. Die Darstellung zeigt eine gute Übereinstimmung bis zu einer Temperatur von etwa 75 °C. Eine geringfügige systematische Abweichung zu höheren Werten ist durch eine unter 2.1.3.1 beschriebene Kalibrierung an Hand von API-Daten begründet. Oberhalb von 75 °C nimmt die Abweichung von den Literaturwerten mit Annäherung an T_c rapide zu. Ein Vergleich mit API-Daten sieht ähnlich aus. Eine eindeutige Erklärung dieses Verhaltens konnte nicht

ermittelt werden. Oberhalb von 85 °C ergaben die Messungen eine systematische Abhängigkeit der Werte der Flüssigkeitsdichte von der Füllhöhe im Dilatometer.

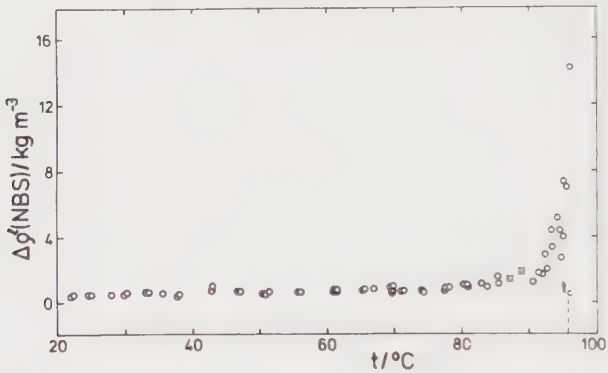


Abb.6 Vergleich von Dichtewerten dieser Arbeit mit Werten von Goodwin (National Bureau of Standards, U.S.A.)[17]
$\Delta\rho^l(NBS) = \rho^l - \rho^l(NBS)$

Dies wird in Abb.7 durch eine Hochauflösung der Darstellung 5 veranschaulicht. Daten einer Meßreihe sind durch Linien miteinander verbunden. Entlang jeder dieser Linien nimmt die Füllhöhe mit steigender Temperatur zu. Meßreihen in einem höheren Temperaturbereich entsprechen einer geringeren Füllmenge im Dilatometer. Jede der einzelnen Meßreihen war reproduzierbar.

Unlösliche Fremdgasreste im Dampfraum, eine fehlerhafte Dampfraumkorrektur durch falsche Literaturdaten sowie eine geringfügige Dilatometerverformung bei auftretenden Druckdifferenzen zwischen Dilatometer- und Autoklavenfüllung

(durch Verwendung von technischem Propan als Druckausgleichsmedium) sind mögliche Ursachen für dieses Verhalten. Aufgrund der starken Zunahme der Kompressibilität einer Flüssigkeit bei Annäherung an den kritischen Punkt wird sich eine Kompression von Inertgas im Dampfraum bei zunehmender Füllhöhe auch durch eine Depression des Flüssigkeitsmeniskus bemerkbar machen. Die Anwesenheit von Restgasen im Dampfraum des Dilatometers würde dementsprechend in der Nähe des kritischen Punktes zu hohe Flüssigkeitsdichten ergeben.

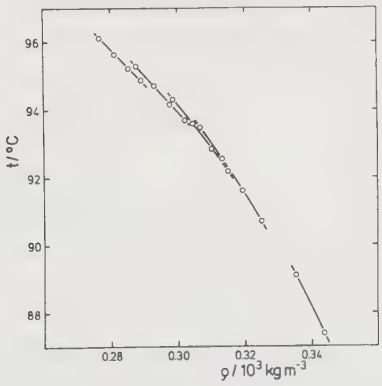


Abb.7 Experimentell bestimmte Werte der Flüssigkeitsdichte nahe T_c in Abhängigkeit von der Dilatometerfüllhöhe

Die bei der rechnerischen Bestimmung der adsorbierten Menge gewählte Differenzmeßmethode (2.2.2) ermöglicht eine zumindest teilweise Eliminierung dieser Effekte. Zu diesem Zweck wurden die experimentellen Dichtewerte oberhalb von 75 °C für jeden Meßbereich J des Dilatometers getrennt als

Funktion der Temperatur durch eine analytische Funktion der Form

$$\rho_o^l = \rho_c + k_1(t_c - t) + \Delta\rho(J) \qquad (t \geqslant 75\ ^oC) \qquad (7)$$

wiedergegeben. Hier stellt $\Delta\rho(J)$ eine vom Meßbereich J abhängige empirische Korrekturfunktion dar. Die zugehörigen Parameter und $\Delta\rho(J)$ sind im Anhang (Tabelle A1) aufgeführt.

Unterhalb einer Temperatur t von 75 °C war die Beschreibung aller experimenteller Dichtemeßwerte durch die von Francis[30] vorgeschlagene Gleichung

$$\rho_o^l = A - Bt - C/(E-t) \qquad (t < 75\ ^oC) \qquad (8)$$

möglich. Die optimierten Konstanten dieser Gleichung sind im Anhang (Tabelle A2) tabelliert.

Mit den Gleichungen 7 und 8 konnten die experimentell bestimmten Dichten über den gesamten Temperaturmeßbereich bis $T_c - T = 0{,}5$ K auf $\pm\ 3 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3} wiedergegeben werden. Diese Genauigkeit entspricht der Reproduzierbarkeit der Messungen.
Die durchgeführten Messungen ließen es ratsam erscheinen, nur Meßgase eines Herstellers zu verwenden. So unterschieden sich beispielsweise die Flüssigkeitsdichten der Propanproben A und B (vgl. 2.1.4) trotz gleicher garantierter Reinheit und identischer Vorbehandlung reproduzierbar um $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} bei 25 °C bzw. um $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} bei 70 °C.

2.2.2 Adsorptionsmessungen

Das Adsorptionsverhalten von flüssigem Propan unter Sättigungsbedingungen wurde an zwei graphitierten Rußen (Graphon, Sterling) bis dicht an den kritischen Punkt studiert.
Die Ergebnisse zu den untersuchten Systemen Propan(l)/Graphon zwischen -10 °C und T_c sowie Propan(l)/Sterling zwischen 20 °C und T_c sind im Anhang (Tabellen A6 und A7) zusammen mit berechneten Größen tabelliert.
Im folgenden soll versucht werden, die Genauigkeit des angewandten Meßverfahrens durch eine Fehlerberechnung abzuschätzen.

2.2.3 Fehlerbetrachtung

Am Beispiel des Systems Propan(l)/Graphon gibt Tabelle 2 für zwei Meßtemperaturen einen Überblick über die direkt bestimmten Meßgrößen (Spalte 1), deren geschätzte Ungenauigkeiten Δf (Spalte 3) und den Einfluß eines Meßfehlers Δf auf den Fehler im Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} (Spalte 4 und 6). Die Relativfehler $\Delta F/F$ sind in den Spalten 5 und 7 aufgeführt. Bei beiden Temperaturen wurden Meßergebnisse aus einem mittleren Meßintervall (B) des Dilatometers gewählt. Die Feststoffeinwaage m_s war annähernd gleich. Deutlich erkennbar ist, daß wegen Anmerkung (a) die Genauigkeit der Manometerablesungen zur Berechnung der

Tabelle 2 Einfluß von Meßfehlern auf die Bestimmung des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} (System Propan(1)/Graphon)

$t/^{o}C$			25,0		95,5	
m_s/g			5,21684		5,48558	
$\Gamma^{\sigma}/\mu mol\ m^{-2}$			2,31		8,97	
Meßgröße	Vgl.:	Δf	ΔF $\mu mol\ m^{-2}$	$\Delta F/F$ %	ΔF $\mu mol\ m^{-2}$	$\Delta F/F$ %
$P/mmHg^{(a)}$	2.2.1	0,1	$9\cdot10^{-2}$	3,9	$9\cdot10^{-2}$	1,0
$V_G/cm^{3(b)}$	2.1.3.1	8	0,24	10,4	0,15	1,7
$t/^{o}C^{(c)}$	2.2.1	$1\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-3}$	0,30	$5\cdot10^{-2}$	0,56
V_o/cm^3	2.1.3.1	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	0,22	$4\cdot10^{-2}$	0,44
$\rho_o^l/g\ cm^{-3(c)}$	Gl.4	$3\cdot10^{-4}$	0,14	6,1	0,13	1,4
m_s/g	Gl.3	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$
h/mm	2.1.3.1	$5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$9\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-3}$
$Summe^{(d)}$			0,335	14,5	0,40	4,41

(a) In die Summe geht dieser Fehler doppelt ein, da zwei Druckablesungen notwendig sind.

(b) Auf Grund der gewählten Differenzmeßmethode (2.1.1) und der Kalibrierung (2.1.3.1) wird dieser Einfluß eliminiert.

(c) Wegen der Differenzmeßmethode (2.1.1) wurde nur die Reproduzierbarkeit der Meßgröße berücksichtigt.

(d) Beachte die Punkte (a) und (b)!

Gesamtmenge n an Meßsubstanz (Propan) im Dilatometer nach

Gl.4 von entscheidender Bedeutung ist. Die Reproduzierbarkeit der Dichtebestimmung der reinen Flüssigkeit erweist sich ebenfalls als wichtig. Bei nahezu konstantem Absolutwert der Fehlersumme nimmt mit steigender Temperatur der Relativfehler deutlich ab.

Der Relativfehler des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} hängt nicht nur von der Genauigkeit der Bestimmung direkter Meßgrößen, sondern insbesondere auch von der Einwaage m_s und der spezifischen Oberfläche a_s des verwendeten Adsorbens sowie der Meßtemperatur ab. Je stärker man sich der kritischen Temperatur T_c nähert, desto gravierender können sich apparativ bedingte Fehlerquellen wie Temperaturgradienten im Meßsystem und mangelhafte Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes auswirken. Eine beobachtete erhöhte Adsorption ist dann verbunden mit einer Zunahme der Meßungenauigkeit, die in der Fehlerberechnung (Tabelle 2) nicht berücksichtigt ist.

Wie bereits erwähnt, nimmt mit steigender Gasdichte der Einfluß der (rechnerischen) Dampfraumkorrektur auf die Dichtebestimmung zu. Es resultiert eine verstärkte Abhängigkeit der Meßergebnisse von PVT-Literaturdaten. Z.B. beträgt der Anteil der im Dampfraum verbleibenden Gasmenge an der Gesamtfüllmenge bei den Dichtemessungen 0,3 - 0,6 % bei 30 °C und 3 - 7 % bei 95 °C, bei den Adsorptionsmessungen (Graphon) jedoch 0,4 - 0,8 % bei 30 °C und 4 - 10 % bei 95 °C.

Die Erklärung für eine Zunahme des Relativfehlers in Γ^{σ} mit Abnahme von m_s und a_s ist trivial.

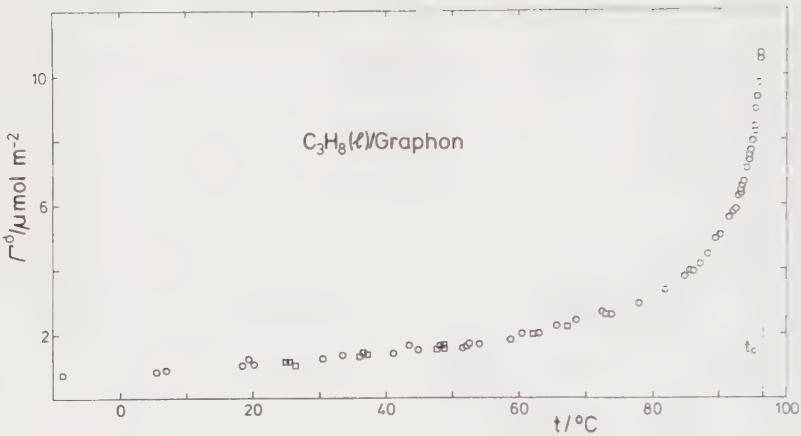
Levelt-Sengers[31] wies darauf hin, daß bei PVT-Messungen bei Temperaturen $|T-T_c| \geqslant 0{,}5$ K in einer flachen Zelle keinerlei Einfluß der Gravitation in Form von Dichtegradienten[28,32] beobachtet werden konnte. Im Hinblick auf Untersuchungen von Weinberger und Schneider[32] ist bei dem hier verwendeten hohen Meßgefäß das Auftreten eines Gravitationseffektes nahe T_c nicht auszuschließen.

Die volumetrische Bestimmung der Überschußmenge n^σ erfolgte nach der bereits beschriebenen Differenzmeßmethode (vgl. 2.1.1). Hierbei konnten mögliche Fehler in der Referenzdichte ϱ^l (Sättigungsdichte des flüssigen Adsorptivs) offensichtlich eliminiert werden. Als Kriterium für die Konsistenz der in dieser Arbeit bestimmten Werte n^σ (bzw. Γ^σ) kann die Tatsache gewertet werden, daß unter Verwendung der teilweise von der Flüssigkeitsfüllhöhe (bzw. vom verbleibenden Dampfraum) abhängigen Dichtefunktionen (vgl. 2.2.1) die resultierende Überschußmenge n^σ unabhängig von der Füllmenge der Flüssigkeit im Dilatometer war.
Für graphische Auftragungen gegen die Dichte und für die Berechnung aus Meßergebnissen abgeleiteter Größen ist jedoch die Kenntnis des Absolutwertes der Dichte erforderlich. Da nicht auszuschließen ist, daß die bei hohen Temperaturen gefundene Abweichung der Dichtewerte ϱ_o^l von Literaturwerten[17,18c] (s. Abb.6) ein Artefakt darstellt, wurden zur weiteren Auswertung Literaturwerte[17] verwendet.
Im Anhang sind sowohl experimentell bestimmte Werte als auch Literaturwerte der Dichte tabelliert.

2.2.4 Diskussion

Die Ergebnisse von Messungen des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} von Propan an Graphon im Temperaturmeßbereich von -10 °C bis zur kritischen Temperatur T_c sind in Abb.8 dargestellt. Bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C erkennt man einen nahezu linearen Anstieg von Γ^{σ}. Oberhalb dieser Temperatur nimmt Γ^{σ} gegen T_c hin stark zu, was theoretische Voraussagen[14,15,33] qualitativ bestätigt. Bereits bei etwa 90 °C entspricht die Überschußmenge pro Flächeneinheit einer Stoffmenge, wie sie bei der Adsorption aus der Gasphase (vgl. 3.2.3) für die Ausbildung einer dichtgepackten Monoschicht gefunden wurde. Bei der höchsten Meßtemperatur wird der 2,4-fache Wert dieses Grenzflächenüberschusses erreicht. Eine lineare Extrapolation der Ergebnisse zu tieferen Temperaturen ergibt bei etwa -39 °C nahe der normalen Siedetemperatur für Γ^{σ} den Wert Null, d.h. eine Übereinstimmung der Dichte der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche mit jener im Flüssigkeitsinneren.

Abb.9 zeigt die Abhängigkeit des Grenzflächenüberschusses von der (reduzierten) Dichte der Flüssigkeit. Die Dichtewerte wurden zu jeder Meßtemperatur mit Hilfe einer von Goodwin[17] veröffentlichten Gleichung berechnet. Die Kurve verläuft weniger steil als die in Abb.8 dargestellte Kurve $\Gamma^{\sigma}(T)$, da die Flüssigkeitsdichte sich bei Annäherung an den kritischen Punkt ebenfalls stark ändert.



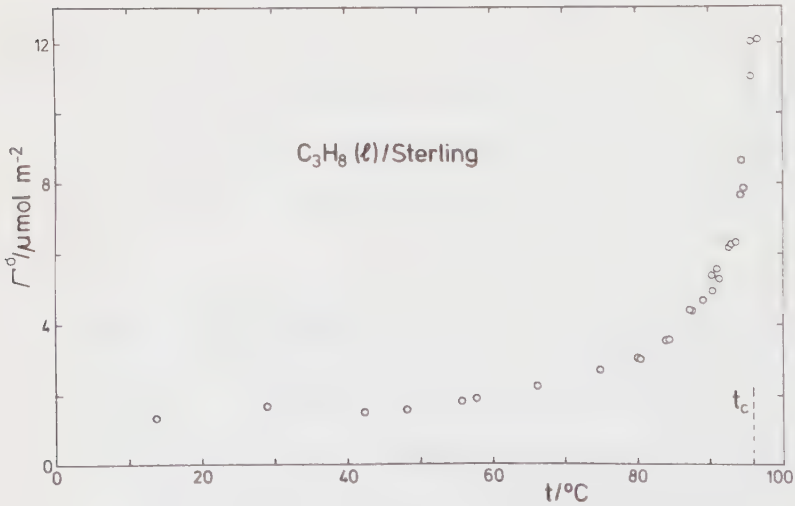
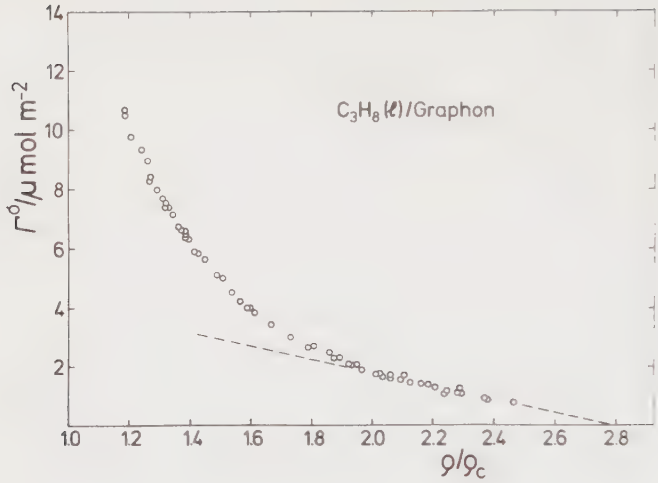


Abb.8 Temperaturabhängigkeit des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} (Systeme Propan(l)/Graphon und Propan(l)/Sterling)
○ Propanprobe (A), □ Propanprobe (B)

Die Meßergebnisse des Systems Propan(1)/Sterling sind in analoger Weise in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt.
Die Überschußmenge pro Flächeneinheit Γ^{σ} sollte bei gegebener Temperatur für beide Adsorbensproben annähernd gleich sein, da Sterling eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit wie Graphon besitzt.
Der Absolutwert des Grenzflächenüberschusses n^{σ}/A_s wird stark durch die eingesetzte spezifische Oberfläche a_s des Adsorbens beeinflußt. Da für die verwendete Sterling-Probe hierzu keine Angaben vorlagen, wurde a_s durch Vergleich mit den Ergebnissen der Messung an Graphon bestimmt. Übereinstimmende Werte des Grenzflächenüberschusses ergaben sich bei etwa 60 °C, wenn man für Sterling eine spezifische Oberfläche von $a_s = 12{,}8\ m^2\ g^{-1}$ annahm (Abb. 8 und 9). Für die weitere Auswertung wurde dieser Wert verwendet. Bei der gewählten Temperatur waren die Adsorptionsergebnisse der beiden Systeme gut reproduzierbar. Für eine ähnliche Sterlingprobe (Sterling FT-G, 2700) des National Physical Laboratory (Teddington, GB) wird ein um 13% (± 6%) geringerer Wert von a_s angegeben.
In Abb.9 (untere Abbildung) ist die Abhängigkeit des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} von der Flüssigkeitsdichte für beide Adsorbentien dargestellt. Die Zunahme von Γ^{σ} ist bei Annäherung an die kritische Dichte im System Propan(1)/Sterling stärker ausgeprägt als im System Propan(1)/Graphon (durchgezogene Linie). Dies kann möglicherweise auf eine unterschiedliche Struktur des Teilchengefüges beider Adsorbensproben zurückzuführen sein.



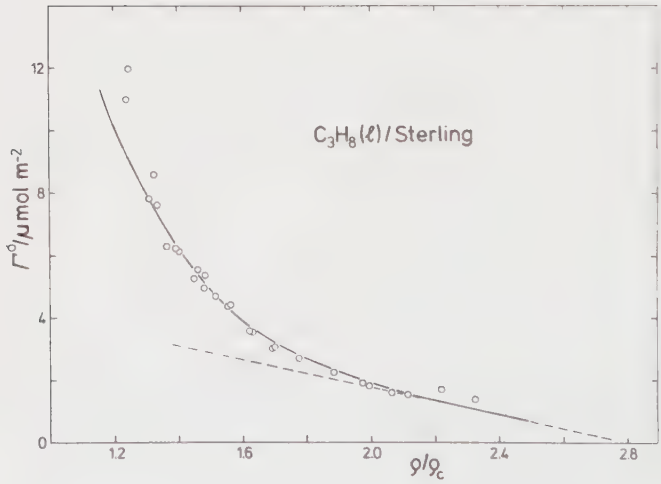


Abb.9 Dichteabhängigkeit des Grenzflächenüberschusses Γ^σ (Systeme Propan(l)/Graphon und Propan(l)/Sterling)

Mit zunehmender Flüssigkeitsdichte, d.h. mit abnehmender Temperatur, stimmen die Ergebnisse beider Systeme innerhalb der Meßgenauigkeit überein.
Die Tatsache, daß bei der Sterling-Probe die Dichte ρ_s (s. Gl.3) als temperaturunabhängig angenommen wurde (vgl. 2.1.4), hat innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Bestimmung von Γ^σ. Nimmt man für Sterling die gleiche Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ_s wie für Graphon an, so sind die Werte des Grenzflächenüberschusses bei 95 °C noch um etwa 2% zu erhöhen.

Im folgenden soll versucht werden, das Adsorptionsverhalten beider Systeme zu erklären. Die Überschußmenge n^σ kann in Analogie zu Gl.2 durch die gesamte Flüssigkeitsmenge n^s in einem definierten Volumen V_a der Grenzschicht und die Dichte ρ^l der Flüssigkeit in großem Abstand von der Wand (sog. 'Bulk'-Dichte) ausgedrückt werden:

$$n^\sigma = n^s - \rho^l \cdot V_a \ . \qquad (2a)$$

Durch formale Einführung einer Schichtdicke ξ_m ergibt sich wegen $V_a = A_s \cdot \xi_m$ und $\rho_m = n^s/V_a$ der Grenzflächenüberschuß

$$\Gamma^\sigma = n^\sigma/A_s = \xi_m \cdot (\rho_m - \rho^l) \qquad (9)$$

(A_s = Gesamtoberfläche des Adsorbens).

Bei konstanter Dicke ξ_m und Dichte ρ_m der Grenzschicht ist gemäß Gl.9 Γ^σ eine lineare Funktion der Bulkdichte.

Der experimentell gefundene lineare Anstieg des Grenzflächenüberschusses im Bereich hoher Bulkdichten (Abb.9) läßt sich demnach durch eine Grenzschicht konstanter Dicke ξ_m und konstanter Dichte ρ_m erklären. Innerhalb der Grenzschicht wird den Flüssigkeitsmolekülen unter dem Potentialeinfluß des Adsorbens eine relativ hohe Packungsdichte $\rho_m > \rho_B$ zugeschrieben. Hierbei wird angenommen, daß von der Flüssigkeit zu dieser Grenzschicht eine sprunghafte Änderung der Teilchendichte besteht. Diese Vorstellung entspricht einem in Abb.10 schematisch dargestellten Bild über das Dichteprofil in der Nähe der adsorbierenden Wand.

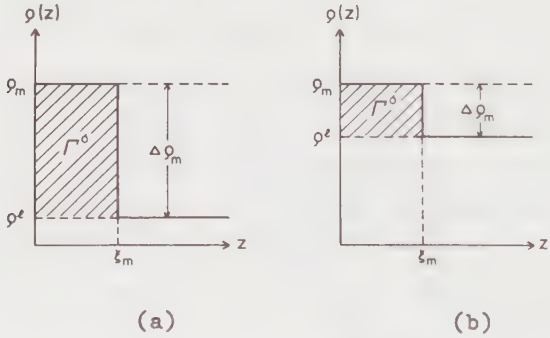


Abb.10 Schematisches Dichteprofil für das System fest/flüssig bei den Temperaturen T_2 (a) und T_1 (b) mit $T_2 > T_1$

Eine Abnahme der Temperatur von T_2 auf T_1 bei konstanter Schichtdicke ξ_m führt zu einer Abnahme der Überschußmenge. Wird in der Flüssigkeit die Dichte ρ_m erreicht, sollte der Grenzflächenüberschuß Γ^σ verschwinden.

Die Größen ξ_m und ρ_m in Gl.9 wurden für das System Propan(1)/

Graphon durch Anpassen einer Geraden (Minimierung der Fehlerquadratsumme) an die in Abb.9 dargestellten Meßpunkte unterhalb von 60 °C ermittelt. Die zugehörige Ausgleichsgerade ist in Abb.9 als strichlierte Linie eingezeichnet. Sie gibt den tatsächlichen Kurvenverlauf für das Adsorptionsmittel Graphon gut wieder. Gemäß Gl.9 entspricht ihre Steigung dem Wert ξ_m, der durch Extrapolation gegen $\Gamma^{\sigma} = 0$ erhaltene Schnittpunkt mit der Dichteachse ergibt $\rho_m \cdot \xi_m$. An Hand von Literaturdaten[17,18c] der Flüssigkeitsdichte läßt sich die zu ρ_m gehörige Sättigungstemperatur T_o berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Parameter der Gleichung 9

ξ_m = 0,455 nm
ρ_m = 0,6086 g cm^{-3}
t_o = - 66,7 °C

ξ_m entspricht etwa dem Durchmesser eines Propanmoleküls. Hieraus folgt, daß die Grenzschicht bis etwa 60 °C nur die Dicke einer Monoschicht besitzt. Daher ist hier auch die Annahme eines stufenförmigen Dichteprofils (vgl. Abb.10) vernünftig.

Die ermittelte Packungsdichte ρ_m ist höher als die Sättigungsdichte von reinem Propan am normalen Siedepunkt. Dies ist nicht unrealistisch, da bereits von anderen Autoren bei der Adsorption von längerkettigen n-Alkanen an Graphitoberflächen im Vergleich zu anderen Adsorbentien eine starke Kompression dieser Moleküle beobachtet wurde[34]. Es muß je-

doch darauf hingewiesen werden, daß bereits eine Verringerung aller Werte Γ^{σ} um 0,29 μmol m^{-2} (vgl. 2.2.3) eine Änderung des extrapolierten Wertes ϱ_m zu 0,5809 g cm^{-3} entsprechend einer Temperatur t_o = - 42,07 °C (= N.S.P.) bewirkt.

Das Produkt $\xi_m \cdot \varrho_m$ hat die Dimension einer Grenzflächenkonzentration und läßt sich vergleichen mit der aus Gasadsorptionsmessungen von Propan an Graphon (3.2.3) bestimmten Monoschichtkapazität Γ_m:

$$\xi_m \cdot \varrho_m = 6{,}28 \ \mu\text{mol m}^{-2}$$

$$\Gamma_m = 4{,}51 \ \mu\text{mol m}^{-2}.$$

Es erscheint verständlich, daß die höhere Bulkdichte einer Fluiden im Vergleich zu der einer Gasphase unter dem zusätzlichen Einfluß eines Adsorptionspotentials eine größere Packungsdichte in der adsorbierten Schicht ermöglicht. Andererseits ist im Gegensatz zur Gasadsorption nicht eine deutliche Unterscheidung zwischen Mono- und Mehrschichtadsorption zu erwarten, so daß direkte Vergleiche erschwert sind.

Auf eine entsprechende Auswertung der Meßergebnisse des Systems Propan(1)/Sterling wurde wegen relativ großer Meßungenauigkeit im betrachteten Temperaturintervall verzichtet.

Ein deutliches Abweichen vom bisher beschriebenen Adsorptionsverhalten wird mit zunehmender Temperatur bei einer

Flüssigkeitsdichte beobachtet, die etwa der doppelten kritischen Dichte entspricht. Eine starke Zunahme des Grenzflächenüberschusses oberhalb $0{,}9 \cdot T_c$ deutet hier auf eine Änderung des in Abb.10 dargestellten Dichteprofils hin. Das Volumen V_a in Gl.2a und damit die Dicke ξ_m der adsorbierten Schicht kann nicht länger als konstant betrachtet werden, sondern ändert sich mit der Bulkdichte der Flüssigkeit. Dies kann als Übergang zur Mehrschichtadsorption gedeutet werden. Ferner ist nicht auszuschließen, daß bei höheren Temperaturen die Packungsdichte ρ_m der Fluiden in der Nähe der Wand geringer wird. Mit Annäherung an den kritischen Punkt ist zu erwarten, daß das Dichteprofil in der Nähe der Festkörperoberfläche von einem stufenförmigen zunehmend in einen stetigen Verlauf übergeht, bei dem die Teilchendichte gegen die Festkörperoberfläche hin kontinuierlich zunimmt[33]. Bei Kenntnis dieses Teilchendichteverlaufs $\rho^{(1)}(z)$ läßt sich der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} mit der integralen Beziehung Gl.1 an Stelle der vereinfachten Form (Gl.9) berechnen.

Einen einfachen analytischen Ansatz für die relative Dichteänderung $\Delta\rho(z)$ stellt eine exponentielle Abklingfunktion dar:

$$\Delta\rho(z^*) = \rho(z^*) - \rho^l = \Delta\rho_m \cdot \exp(-z^*/\xi) \qquad (10)$$

$\Delta\rho_m = \rho_m - \rho^l$ = Überschußdichte an der Stelle $z^* \equiv z - z_o = 0$

ξ = Abklingparameter.

Kuz'min et al.[33] haben das Verhalten der Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion $\rho^{(1)}(z)$ in der Nähe der Phasengrenze in der kritischen Region der Fluiden theoretisch analysiert. Sie gelangen zu einem asymptotischen Ausdruck, dessen führender Term in nicht zu großer Nähe zum kritischen Punkt durch Gl.10 wiedergegeben wird. Unmittelbar am kritischen Punkt erhält man eine Abklingfunktion proportional z^{-1}. Dies entspricht $\Gamma^{\sigma} \to \infty$.
Die Berechnung des Dichteprofils in unmittelbarer Nähe der Wand ist hingegen schwierig. Die beobachtete starke Zunahme von Γ^{σ} nahe T_c auf Grund einer wachsenden Kompressibilität der Fluiden ist vermutlich auf eine große Reichweite des Dichteüberschusses zurückzuführen.

Einsetzen von Gl.10 in Gl.1 liefert

$$\Gamma^{\sigma} = \Delta\rho_m \int_0^{\infty} \exp(-z^*/\xi)\, dz^* \tag{11}$$

und

$$\Gamma^{\sigma} = \Delta\rho_m \cdot \xi \,. \tag{12}$$

Der Abklingparameter $\xi(T)$ hat die Dimension einer Länge und ist ein Maß für die Reichweite der Dichteinhomogenitäten in der Nähe der Wand unter dem Potentialeinfluß des Adsorbens. Er stellt gleichzeitig die nominelle Schichtdicke dar, die sich ergäbe, wenn die Dichte innerhalb der Schicht überall den Wert ρ_m besäße. Im folgenden wird vereinfachend angenommen, daß die Dichte ρ_m für $z^* = 0$ (d.h. die Dichte der 1. Schicht) temperaturunabhängig ist. Bei tieferen Tempe-

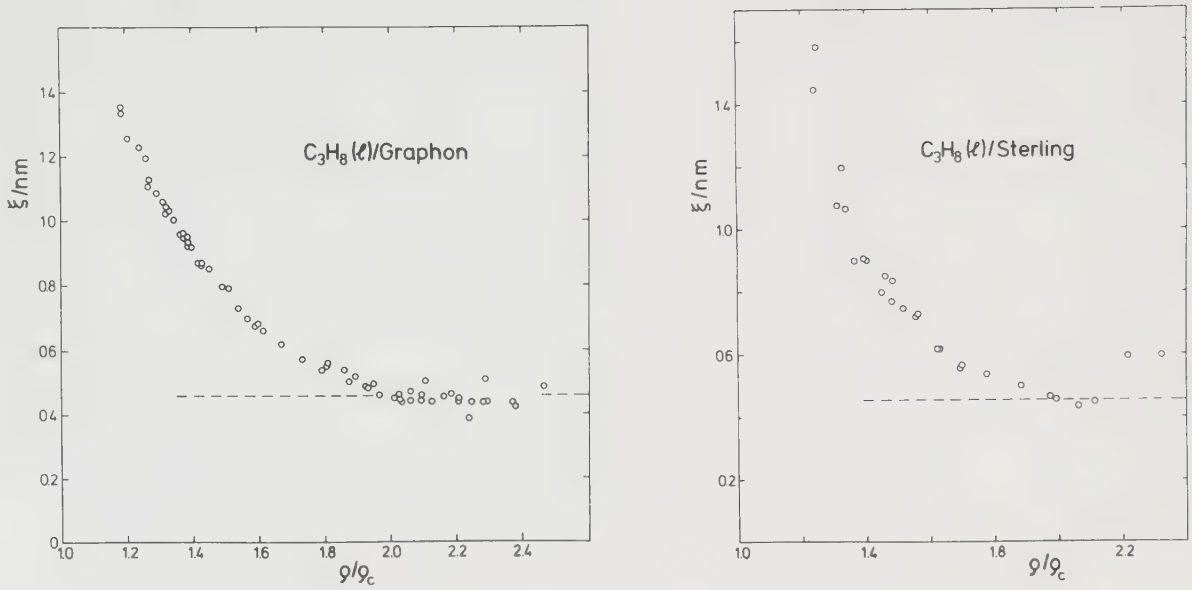


Abb.11 Dichteabhängigkeit des Abklingparameters ξ der untersuchten Systeme

raturen wurde ferner ein annähernd konstanter Wert $\xi = \xi_m$ gefunden, so daß Gl.12 mit Gl.9 identisch wird. Setzt man den dort durch Extrapolation gefundenen Grenzwert ρ_m in Gl.12 ein, so kann der Parameter $\xi(T)$ an Hand der Meßdaten dieser Arbeit zu jeder Temperatur bis nahe T_c berechnet werden.

Die im Anhang tabellierten Ergebnisse sind in Abb.11 für die beiden untersuchten Systeme dargestellt. Deutlich erkennbar ist eine stark zunehmende Reichweite der Dichteinhomogenitäten mit Annäherung an die kritische Dichte der Flüssigkeit.

Am Beispiel des Systems Propan(1)/Graphon soll für zwei Temperaturen entsprechend dem obigen Modell das Dichteprofil veranschaulicht werden. Hierzu wurde $\rho(z^*)$ mit Hilfe von Gl.10 und Gl.12 berechnet (Abb.12). Die schraffierte Fläche stellt den Grenzflächenüberschuß Γ^σ dar. Mit zunehmender Entfernung von der Wand wird bei der Temperatur T_2 die Bulkdichte gegenüber T_1 erst bei dem 1,5-fachen Abstand z^* erreicht. Zusätzlich wurde das durch die Größen ξ und ρ_m definierte Rechteckprofil analog Gl.9 eingezeichnet. Es ergibt definitionsgemäß den gleichen Wert Γ^σ. In Abb.12a entspricht ξ der für tiefe Temperaturen gefundenen, konstanten Dicke ξ_m der 1. adsorbierten Schicht.

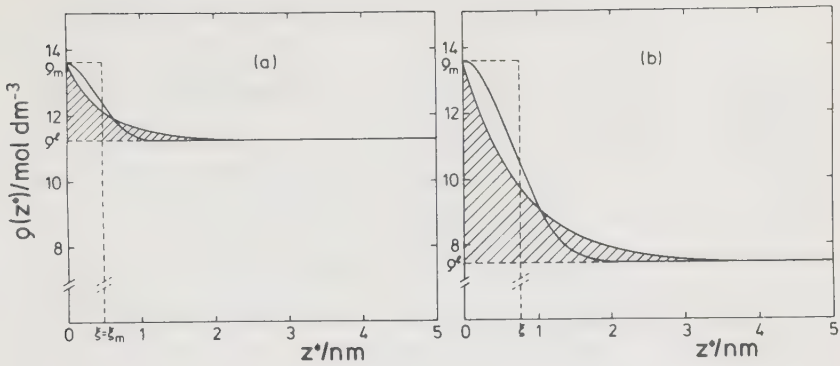


Abb.12 Dichteprofil $\rho(z^*)$ des Systems Propan(1)/Graphon entsprechend Gl.10 bei den Temperaturen t_1 = 19,5 °C (a) und t_2 = 90,3 °C (b)

Nimmt man an Stelle des Exponentialansatzes (Gl.10) zur Darstellung von $\Delta\rho(z^*)$ eine Gaußverteilung in der Form

$$\Delta\rho(z^*) = \Delta\rho_m \cdot \exp\left[-(z^*/\xi')^2\right] \qquad (13)$$

an, so ergibt sich der durch einen Wendepunkt charakterisierte Teilchendichteverlauf (durchgezogene Linie). Beide Dichteprofile unterscheiden sich deutlich im Bereich hoher Überschußdichten nahe der adsorbierenden Wand. Bei gleichem Wert Γ^σ ergeben folglich die Modelle Unterschiede in Abnahme und Reichweite der Dichteinhomogenitäten.
Der Parameter ξ' hat eine ähnliche Bedeutung wie ξ und ist mit diesem über den einfachen Zusammenhang

$$\xi' = 2\,\xi/\sqrt{\pi}$$

verknüpft. Das durch die Gauß-Funktion veranschaulichte Dichteprofil nimmt eine gewisse Mittelstellung zwischen dem Rechteckprofil und dem exponentiellen Profil ein. Im Temperaturbereich 60 - 90 ^{o}C, d.h. mit beginnender Mehrschichtadsorption (Dichteüberschuß nahe der Festkörperoberfläche auch für $z^{*} > \xi_{m}$), könnte dieses Profil realistischer sein als ein exponentielles.

3 Untersuchungen zur Adsorption aus der Gasphase (Gravimetrische Messungen)

3.1 Experimentelles

3.1.1 Meßprinzip und Apparatur

Zur gravimetrischen Bestimmung des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} von komprimierten Gasen an Festkörperoberflächen hat sich die Verwendung symmetrischer Mikrowaagen bewährt[3a,7]. Hierbei wird die durch Adsorption des Meßgases (Adsorptiv) bedingte Gewichtsänderung eines Feststoffes (Adsorbens) mit jener einer Referenzsubstanz auf der anderen Seite der Balkenwaage verglichen. Durch geeignete Wahl einer Referenzsubstanz mit geringer Oberfläche läßt sich erreichen, daß der Adsorptionseinfluß an ihr vernachlässigbar klein bleibt. Ferner ist es möglich, bei Symmetrie des Wägesystems den Auftrieb auf der Probenseite (P) durch den Auftrieb auf der Referenzseite (R) der Waage zu kompensieren. Dazu müssen sowohl die Volumina V_P und V_R (Volumenkompensation) als auch die Massen m_P und m_R (Massenkompensation) der Einwaagen übereinstimmen. Dies wurde erreicht durch eine definierte Einwaage der Referenzsubstanz bekannter Massendichte ρ_R auf der einen und des Adsorbens zuzüglich eines Tariergewichtes bekannter Massendichte ρ_T auf der anderen Seite. Als Referenzsubstanz wurde Quarzglas und als Tariergewicht wurde Gold verwendet.

Unter den Bedingungen

$$\frac{m_s}{\rho_s} = \frac{m_R}{\rho_R} - \frac{m_T}{\rho_T}$$

und

$$m_s = m_R - m_T$$

zeigt die Waage bei entsprechender Kalibrierung direkt die Überschußmasse

$$m^\sigma = n^\sigma \cdot M = \Gamma^\sigma \cdot A_s \cdot M$$

(M = molare Masse des Adsorptivs)

bei gegebenem Druck des Adsorptivs sowie gegebener Temperatur im System an. Dieses an anderer Stelle[7] näher beschriebene Verfahren wurde in vorliegender Arbeit angewendet.

Hierzu wurde eine bestehende Apparatur[7] so modifiziert, daß die Verwendung von bei Raumtemperatur kondensierbaren Gasen möglich ist. Der Aufbau dieser Apparatur ist in Abb.13 schematisch dargestellt und soll kurz erläutert werden. Ein temperiertes Hochdruckgehäuse (Temperatur T_2), welches die elektronische Mikrowaage W (Fa. Sartorius-Werke GmbH, Göttingen, Typ 4436) enthält, ist mit einem Hochdruck- und einem Vakuumteil verbunden. Die Waage arbeitet mit automatischer elektromotorischer Kraftkompensation und besitzt 3 Meßbereiche (±1 mg, ±10 mg, ±100 mg) mit einer Auflösung von 0,1 µg, 1 µg und 10 µg im unempfindlichsten

Meßbereich. Sie erlaubt Messungen im Druckbereich von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mbar bis etwa 150 bar bei Temperaturen bis maximal 110 °C. Das Adsorptiv kann entlang einer Drosselstrecke über die Feindosierventile V_5 und V_6 in die Apparatur eingelassen werden. Der Gleichgewichtsdruck kann sowohl über die Bourdon-Manometer (Heise) M_2 ($\leq$ 30 bar) und M_3 ($\leq$ 150 bar) mit einer garantierten Genauigkeit von 0,1% des Vollausschlags als auch über ein mit dem Präzisions-Druckaufnehmer (Dehnungsmeßstreifen; Fa. Burster, Gernsbach, Typ 821.1-R) D_1 ($\leq$ 100 bar) verbundenes elektronisches Meßsystem (Fa. Burster, Typ 9124) mit einer Auflösung von 0,05 bar bei einem gewählten Anzeigeumfang von 40 bar abgelesen werden. Das Manometer M_1, die Druckmeßröhre D_2 sowie das Manometer M_4 dienen zur Kontrolle des Vordrucks und des Vakuums beim Füllen bzw. beim Entleeren der Apparatur.

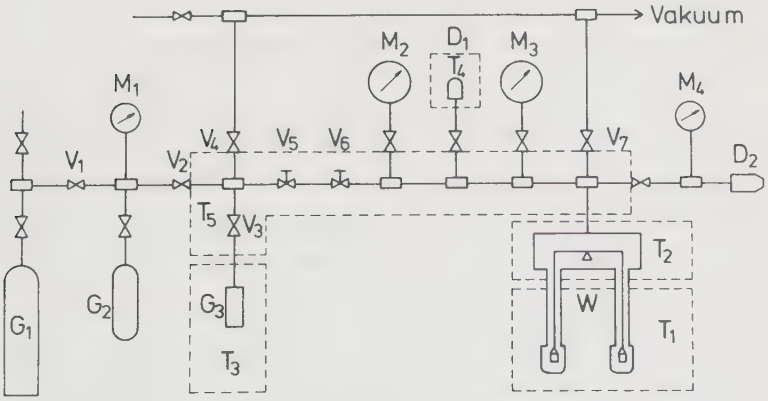


Abb.13 Apparatur zur gravimetrischen Messung der Adsorption komprimierter Gase an Festkörpern

Die Gehängekammern der Waage können in einem Flüssigkeitsbad zwischen etwa -10 °C und +100 °C (Temperatur T_1) mit einer Regelschwankung von weniger als ± 0,05 K temperiert werden. Die Temperatur wird mit Hilfe eines kalibrierten Platin-Widerstandthermometers (Pt 100) über eine Wheatstonesche Präzisionsmeßbrücke (Tettex) bestimmt.

Besondere apparative und experimentelle Vorkehrungen mußten getroffen werden, um eine Kondensation von Propan in der Apparatur zu verhindern. Kondensation ist stets dann zu erwarten, wenn bei erhöhten Meßtemperaturen in der Waage der im System herrschende Gasdruck den Sättigungsdruck des Gases bei Raumtemperatur übersteigt. Aus diesem Grunde wurden die in Abb.13 durch strichlierte Linien umgrenzten Teile der Meßanordnung, in denen ein höherer Gasdruck auftreten konnte, zusätzlich beheizt und gegen Wärmeverluste isoliert. Die Gaszuleitungen wurden mit Heizbandagen umwickelt. Durch Anpassen einer konstanten Versorgungsspannung konnte die Temperatur T_5 auf maximal 110 ± 2 °C eingestellt werden. Da eine Beheizung der Manometer M_2 und M_3 (große Totvolumina!) unpraktikabel ist, wurden bei erhöhten Gasdrücken die Zuleitungen zu M_2 und M_3 unterbrochen. Die Druckbestimmung erfolgte dann über den Druckaufnehmer D_1. Dieser wurde hierzu in einem Aluminiumheizblock über einen Proportionalregler mit Pt 100-Temperaturfühler auf konstant 110 °C temperiert. Die Eichung des Aufnehmers erfolgte, gegen die Manometer M_2 und M_3 als Referenz, mit Stickstoff bei 110 °C.

Der maximal erreichbare Druck eines kondensierbaren Gases ist in der beschriebenen Meßanordnung zunächst durch den bei Raumtemperatur vorgegebenen Sättigungsdampfdruck in der Gasflasche G_1 limitiert. Um höhere Drücke zu erzielen, besteht die Möglichkeit, eine definierte Menge Gas aus einer Druckflasche G_2 bekannten Volumens in die aus Kupfer-Beryllium gefertigte Kühlfalle G_3 einzukondensieren. Diese läßt sich dann in einem Heizofen (T_3) bis auf maximal 130 °C temperieren.

3.1.2 Durchführung der Messungen

Eine bekannte Menge des vorbehandelten (vgl. 2.1.4) Adsorbens (≈ 0,25 g) wird in das eine, die entsprechende Menge an Kompensationsgewichten in beide Wägeschälchen gebracht. System und Probe werden unter Vakuum entgast; in diesem Zustand wird die Waage elektrisch tariert. Vor dem Eintauchen der Gehängekammern der Waage W in den Flüssigkeitsthermostaten (T_1) wird in der Apparatur ein Gasdruck etwas oberhalb des Atmosphärendrucks eingestellt. Hierdurch wird ein eventuelles Eindringen eines Flüssigkeitsfilms in das System entlang der O-Ring-Dichtungen der Gehängekammern verhindert.

Während einer Meßreihe wird die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes entlang einer Isotherme zu jedem vorgegebenen Druck über einen Schreiber verfolgt. Hat der Druck den Wert des Sättigungsdampfdrucks in der Gasflasche G_1 erreicht,

wird zunächst die Druckflasche G_2 mit Meßgas gefüllt. Aus G_2 wird eine gewünschte Menge Gas in die Kühlfalle G_3 einkondensiert (Kontrolle über M_1), auf eine Temperatur T_3 oberhalb Meßtemperatur erhitzt und sukzessive dem System zugeführt.

3.2 Auswertung

3.2.1 Meßergebnisse

Es wurde die Adsorption eines kurzkettigen Kohlenwasserstoffmoleküls (Propan, vgl. 2.1.4) an einem graphitierten Ruß (Graphon, vgl. 2.1.4) untersucht. Hierzu wurde der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} entlang 11 Adsorptionsisothermen unterhalb der kritischen Temperatur T_c (-10 °C bis +90 °C) bis nahe an den jeweiligen Sättigungsdruck P_o sowie entlang 2 Isothermen dicht oberhalb T_c (97 °C und 98 °C) bestimmt. Die entsprechenden Meßdaten sind im Anhang (Tabellen A8 bis A20) zusammen mit berechneten Größen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, tabelliert.
Die Meßwerte konnten für Temperaturen $T < T_c$ innerhalb ± 1%, dicht unterhalb des Sättigungsdrucks P_o innerhalb ± 2% und für Temperaturen $T > T_c$ im Bereich hoher Gasdichten (ρ/ρ_c = 0,8 - 1,4) innerhalb ± 3% reproduziert werden.

3.2.2 Analyse der Meßdaten

Abb.14 gibt den Verlauf aller gemessenen Überschuß-Isothermen in Abhängigkeit vom Druck wieder.
Die unterhalb der kritischen Temperatur T_c des Gases erhaltenen Isothermen sind vom Typ II der Brunauer-Klassifikation[35]. Dieses Verhalten ist typisch für die Mehrschicht-Physisorption von Gasen an nicht-porösen (oder makro-porösen) Pulvern[36]. Mit steigendem Druck nimmt die adsorbierte (Überschuß-) Menge entlang einer Isotherme stark zu. Es folgt ein Bereich, in dem der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} nahezu linear mit dem Druck zunimmt und dessen Beginn (sog. 'Punkt B') die vollständige Ausbildung einer Monoschicht charakterisiert[37]. Bei sehr tiefen Temperaturen ist dieser Teil weniger gut ausgeprägt. Bei Annäherung an den jeweiligen Sättigungsdruck $P_o(T)$, der in Abb.14 durch senkrechte Linien markiert ist, tritt Mehrschichtadsorption auf.

Die beiden dicht oberhalb der kritischen Temperatur bei 1,001 T_c ($T-T_c$ = 0,35 K) bzw. 1,004 T_c ($T-T_c$ = 1,35 K) gemessenen Isothermen zeigen zunächst ebenfalls den geschilderten Verlauf, weisen jedoch ein scharf ausgeprägtes Maximum und anschließend einen starken Abfall mit zunehmendem Druck auf. Der Verlauf dieser Isothermen deutet darauf hin, daß zumindest dicht oberhalb T_c ähnlich der unterkritischen Gasadsorption zunächst eine deutlich ausgeprägte Monoschicht gebildet wird und bei höheren Drücken Mehrschichtadsorption auftritt. Das Durchlaufen eines Maximums

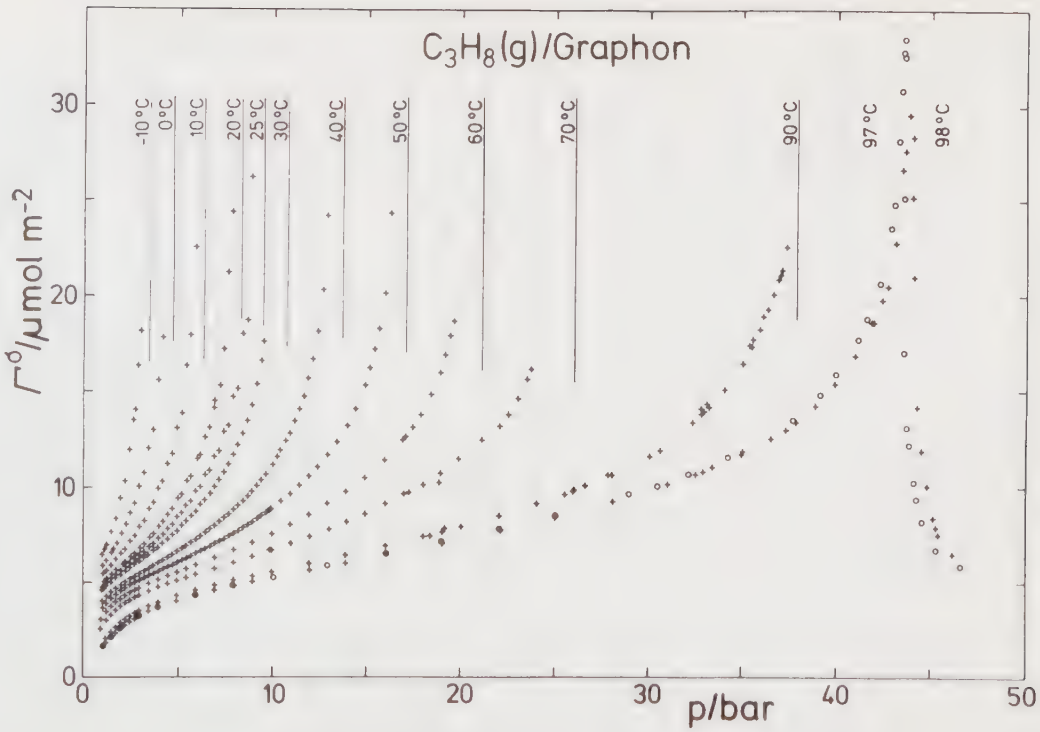


Abb.14 Adsorptionsisothermen von Propan an Graphon

beruht auf der Tatsache, daß die Druckabhängigkeit einer Überschußgröße aufgetragen ist und läßt sich qualitativ folgendermaßen veranschaulichen:
Aufgrund des Adsorptionspotentials erfolgt bei niedrigen Drücken in der Nähe der Feststoffoberfläche eine Anreicherung des Adsorptivs relativ zur Gasphase. Ein Anstieg des Drucks kann einerseits eine weitere Zunahme dieser Überschußdichte (in Abb.1 mit $\Delta\varrho(z)$ bezeichnet) nahe der Wand, andererseits aber auch eine größere Reichweite des Dichteüberschusses (Mehrschichtadsorption) hervorrufen. In beiden Fällen ist ein Anstieg der Überschußmenge zu erwarten. Die Teilchendichte an der Wand kann jedoch wegen zunehmender intermolekularer (Adsorbat-Adsorbat) Abstoßungskräfte nicht beliebig erhöht werden. Da für $T > T_c$ keine Kondensationsgrenze existiert, ist ferner die Reichweite der Dichteinhomogenitäten begrenzt. Eine weitere Druckerhöhung führt daher infolge der Zunahme der Dichte der Gasphase zu einer Abnahme der Überschußdichte und des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} (s.Gl.1). Für den Fall, daß ϱ_B den Wert der Teilchendichte des Adsorbats an der Wand erreicht, hat Γ^{σ} den Wert Null.

Man erkennt aus Abb.14, daß mit zunehmender Temperatur das Maximum im Verlauf der beiden überkritischen $\Gamma^{\sigma}(P)$-Isothermen zu einem höheren Druck verschoben und weniger stark ausgeprägt ist. Dieses offenbar typische Verhalten ist bereits an anderen Systemen beobachtet worden[7,38].
Die hier bestimmten Adsorptionsmaxima liegen bei reduzierten Drücken $P_r = P/P_c$ von etwa 1,02 (97 °C) bzw. 1,03 (98 °C).

Die kritischen Daten wurden der Literatur[17] entnommen (s. Tabelle 1). Der Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} erreicht hierbei eine Größenordnung, die im Fall der 97°C-Adsorptionsisotherme etwa dem 7,5-fachen und im Fall der 98°C-Isotherme etwa dem 6,6-fachen Wert der BET-Monoschichtkapazität (vgl. 3.2.4) entspricht. Geht man von einem - hypothetischen - stufenförmigen Dichteprofil $\rho(z)$ nahe der adsorbierenden Oberfläche aus, wie es beispielsweise in den Abbildungen 10 und 1 dargestellt ist, und nimmt für die Dichte der adsorbierten Schicht den bei der Adsorption der Flüssigkeit gefundenen Wert ρ_m (vgl. 2.2.4, Gl.9) an, so ergibt sich am Maximum der Isothermen eine nominelle Schichtdicke ξ von ungefähr 4,5 nm (97 °C) bzw. 3,5 nm (98 °C).

Da die Überschußdichte $\Delta\rho(z)$ des Adsorbats an der Festkörperoberfläche stark von der Gasdichte ρ_B beeinflußt wird (Gl.1), ist eine Darstellung des Adsorptionsverhaltens in Abhängigkeit von ρ_B von Interesse.
Die Berechnung der Gasdichte aus gemessenen Druck- und Temperaturwerten erfolgte in einem iterativen Rechenverfahren mit Hilfe einer kürzlich von Goodwin[17] (NBS, Colorado, U.S.A.) veröffentlichten, nicht-analytischen Zustandsgleichung für Propan der Form

$$P = P_o\cdot\left[T_o(\rho_r)\right] + \rho_r\cdot k\cdot\rho_c\cdot\left[T-T_o(\rho_r)\right] + \rho_r^2\cdot k\cdot\rho_c\cdot T_c\cdot F(\rho_r, T)$$

$$(\rho_r = \rho/\rho_c). \qquad (14)$$

$F(\rho_r, T)$ stellt hier eine komplizierte Funktion aus dichte-

und temperaturabhängigen Termen dar. Die Lösung der Zustandsgleichung erfordert unter anderem die Anwendung von Gleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdichten der Flüssigkeit und des Dampfes sowie des Sättigungsdampfdrucks. Mit ihrer Hilfe werden die Terme $T_o(\varrho_r)$ sowie $P_o\left[T_o(\varrho_r)\right]$ berechnet. Das vollständige Gleichungssystem ist zusammen mit optimierten Konstanten in der angeführten Arbeit zusammengestellt. Der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung ist mit 85 bis 700 K bei Drücken bis 700 bar angegeben.

Die berechneten Gasdichtewerte sind in den Tabellen A8 bis A20 im Anhang aufgeführt. Abb.15 gibt am Beispiel einiger Isothermen die Änderung des Grenzflächenüberschusses Γ^σ in Abhängigkeit von der Dichte wieder. Im unterkritischen Bereich sind die jeweiligen Sättigungsgasdichten ϱ_o^g durch senkrechte Linien kenntlich gemacht. Meßdaten liegen für $T < T_c$ bis zu einer reduzierten Dichte $\varrho/\varrho_c \approx 0{,}52$ vor. Bei der Isotherme oberhalb T_c wird eine reduzierte Dichte $\varrho/\varrho_c \approx 1{,}4$ erreicht. Der Grenzflächenüberschuß Γ^σ durchläuft hier ein Maximum bei $\varrho/\varrho_c \approx 1{,}1 \pm 0{,}1$. Eine genauere Angabe der Lage des Maximums ist wegen der relativ starken Streuung der Meßpunkte in diesem Dichtebereich nicht möglich.

Eine Arbeit[7] zur Untersuchung der Adsorption von überkritischem Methan und Äthen an Graphon zeigt nahe T_c einen ähnlichen Verlauf der $\Gamma^\sigma(\varrho)$-Isotherme, wie er hier im Falle

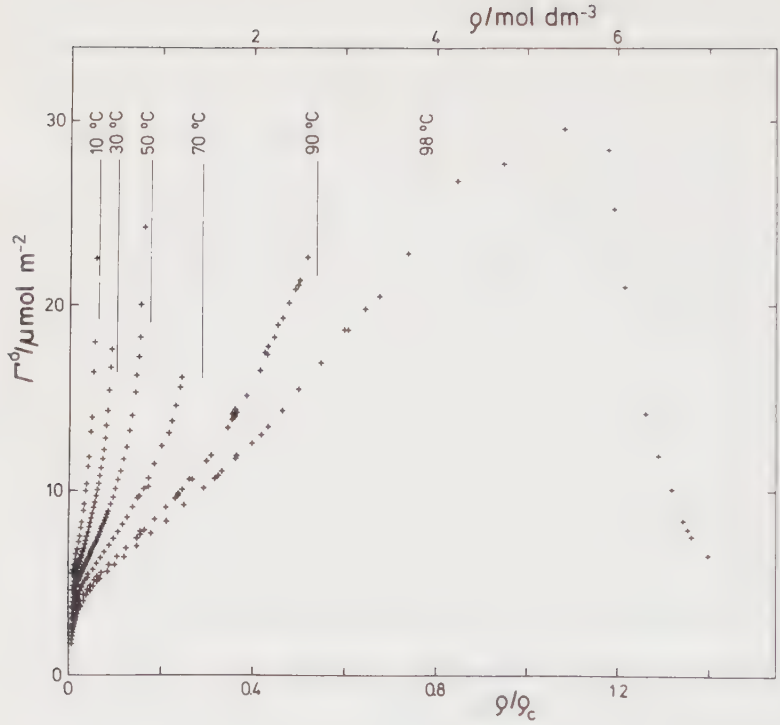


Abb.15 Einige Adsorptionsisothermen von Propan an Graphon

der 98°C-Isotherme in Abb.15 dargestellt ist. Das Maximum des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} wird dort jedoch stets bei Gasdichten unterhalb der kritischen Dichte beobachtet. Bei Äthen ist mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung des Maximums von Gasdichten nahe der kritischen Dichte zu geringeren Dichten sowie ein flacherer Verlauf der Kurve festzustellen. Bei den weiter oberhalb T_c gemessenen Isothermen von Methan an Graphon wurde das Maximum bei $\varrho/\varrho_c \approx 0{,}4$ gefunden. Bei der überkritischen Physisorption

von Stickstoff auf Aktivkohle und Aluminiumoxid wurde das Maximum bei $\varrho/\varrho_c \approx 0{,}3$ bzw. 0,5 beobachtet[6]. Wie bereits erwähnt (s. 1.2), ist jedoch mit Annäherung an den kritischen Punkt einer Fluiden ein übereinstimmendes Adsorptionsverhalten für die Adsorption aus der Gas- und aus der Flüssigphase zu erwarten. Die Ergebnisse der volumetrischen Messungen dieser Arbeit weisen auf eine Divergenz in Γ^{σ} nahe dem kritischen Punkt bei der Adsorption von Flüssigkeiten hin (s. Abb.9). Dementsprechend ist auch entlang der kritischen Isotherme bei der kritischen Dichte ein divergierendes Verhalten von Γ^{σ} zu erwarten. Auf diesen speziellen Fall wird an anderer Stelle (3.2.3) noch näher eingegangen.

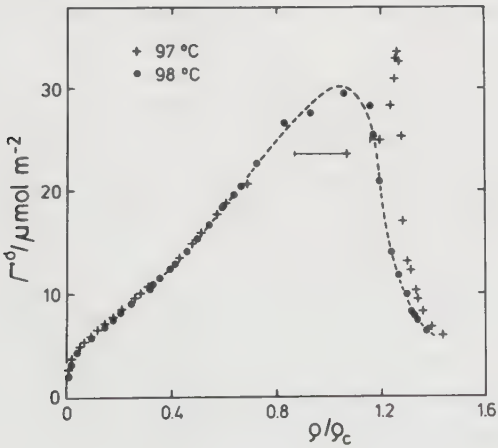


Abb.16 Verlauf der 97°C- und 98°C-Isotherme bei Verwendung von Literaturwerten der Gasdichte[17]

An Hand der $\Gamma^{\sigma}(\varrho)$-Isotherme bei 97 °C (t_c = 96,65 °C)[17] war

beabsichtigt, dieses Adsorptionsgrenzverhalten zu veranschaulichen. Abb.16 gibt den Verlauf der Meßpunkte bei 97 °C sowie der Isotherme bei 98 °C (strichlierte Linie) wieder.

Innerhalb der kritischen Region ist ein deutlicher Unterschied im Verlauf der beiden Isothermen zu erkennen. Es ist jedoch zu vermuten, daß das abweichende Verhalten der 97 °C-Isotherme eher ein Artefakt ist und durch die Verwendung falscher Dichtewerte hervorgerufen wird. Möglicherweise liegt die Ursache hierzu in einer nicht ausreichenden Meßgenauigkeit von Temperatur und Druck oder einer unzureichenden Beschreibung des PVT-Verhaltens des Gases durch die verwendete Zustandsgleichung. Die Dichteberechnung über eine Zustandsgleichung setzt die Absolutbestimmung von PVT-Daten voraus.

Die waagerechten Linien in Abb.16 demonstrieren, um welche Beträge sich die Dichtewerte bei Annahme eines um 0,1 K höheren Temperaturwertes verändern. Der Einfluß eines solchen Fehlers in der Temperatur ist im Bereich der kritischen Dichte ρ_c am größten, erklärt jedoch allein nicht das Auftreten eines stufenförmigen Isothermenverlaufs sowie die Ausbildung eines Maximums bei einer Gasdichte deutlich oberhalb ρ_c. Es ist vielmehr eine Kumulation von Einzelfehlern zu vermuten, die sich in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes außerordentlich stark auswirkt.

Auf den Einfluß von Fehlern in der Druckbestimmung wird im folgenden noch eingegangen.

3.2.3 Vergleich mit Ergebnissen des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} der Flüssigkeit an Graphitoberflächen

Zur Veranschaulichung des Adsorptionsgrenzverhaltens bei der Adsorption aus der Gas- und der Flüssigphase mit Annäherung an den kritischen Punkt einer Fluiden dient Abb.17.

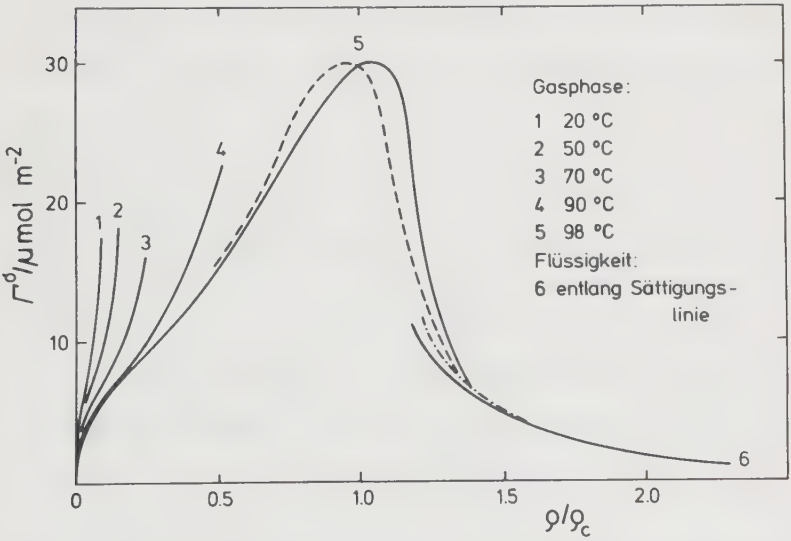


Abb.17 Adsorptionsverhalten von flüssigem und gasförmigem Propan an Graphon

---- Verlauf bei Verringerung aller gemessenen Werte des Drucks um 0,2 bar

-·-· Verlauf bei Verwendung der unter 2.2.1 bestimmten Dichtewerte an Stelle der Literaturwerte[17]

Sie zeigt für das System Propan/Graphon den Verlauf von 4 unterhalb der kritischen Temperatur T_c gemessenen Isothermen

(1-4) und einer oberhalb T_c erhaltenen Isotherme (5) bei Gasadsorption sowie den Verlauf des Grenzflächenüberschusses der Flüssigkeit entlang der Sättigungslinie (6). Man erkennt, daß die überkritische Isotherme (5) im Bereich hoher Gasdichten ($\rho/\rho_c \approx 1{,}2$-$1{,}4$) deutlich steiler verläuft als die Kurve (6). Die beiden Kurven besitzen offensichtlich einen Schnittpunkt. Wie bereits diskutiert wurde (3.2.2), ist jedoch zu erwarten, daß das korrekte Maximum der überkritischen Adsorptionsisotherme (5) bei einer Gasdichte $\rho < \rho_c$ liegt.
Nimmt man einen Absolutfehler in der Bestimmung des Gasdrucks P im Bereich hoher Gasdichten von 0,2 bar an und verringert alle gemessenen Werte P um diesen Betrag, so ergibt sich für die Isotherme (5) der in Abb.17 strichliert dargestellte Verlauf. Nahe der kritischen Dichte der Fluiden haben mögliche Absolutfehler in der Druckbestimmung verständlicherweise einen besonders starken Einfluß auf die Form der Adsorptionsisotherme.

Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen der Fluidadsorption für $T > T_c$ zeigen, daß bei einer gegebenen Dichte ρ der Fluiden ($\rho > \rho_c$) der Grenzflächenüberschuß Γ^σ mit abnehmender Temperatur zunimmt[6,7,38,39].
Es ist zu erwarten, daß dieses Verhalten auch bei Temperaturen $T < T_c$ noch zutrifft, d.h. Γ^σ entlang einer Isochoren mit fallender Temperatur monoton zunimmt. Dementsprechend sollte für eine gegebene Isochore Γ^σ den größtmöglichen Wert beim Erreichen der Sättigungslinie haben. Aufgrund

dieser Überlegung sollte die Adsorptionskurve (6) stets oberhalb der Adsorptionsisotherme (5) verlaufen.
Eine gewisse Schwierigkeit bereitet bei der Auftragung der Kurve (6), die den Grenzflächenüberschuß der gesättigten Flüssigkeit wiedergibt, die Bestimmung der Dichteabhängigkeit von Γ^{σ} mit Annäherung an die kritische Dichte. Zwar ist die Zuordnung von Werten des Grenzflächenüberschusses zur jeweiligen Temperatur eindeutig (vgl. Abb.8), jedoch weichen die experimentell gefundenen Werte der Flüssigkeitsdichte für $T \rightarrow T_c$ in systematischer Weise (vgl. 2.2.1) von vorliegenden Literaturwerten[17,18c] ab.
Die durchgezogene Linie (Kurve 6) gibt den Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} in Abhängigkeit von Literaturwerten der Dichte[17] zur jeweiligen Meßtemperatur wieder. Eine stärkere Dichteabhängigkeit ergibt sich, wenn Γ^{σ} gegen die in dieser Arbeit erhaltenen Dichtwerte aufgetragen wird (auffallend strichlierte Linie). Geht man von der Richtigkeit dieser Kurve aus und berücksichtigt mögliche Absolutfehler in der Bestimmung des Drucks, der Temperatur (vgl. Abb.16) und des Grenzflächenüberschusses (vgl. 3.2.1) im Falle der überkritischen Adsorptionsisotherme (5), so läßt sich Abb.17 mit dem erwarteten Adsorptionsverhalten in Einklang bringen. Sowohl für Kurve (6) als auch für die hier nicht gemessene kritische Adsorptionsisotherme ist ein zur Achse $\rho/\rho_c = 1$ asymptotischer Verlauf, d.h. eine Divergenz von Γ^{σ} am kritischen Punkt zu erwarten.

3.2.4 BET-Auswertung

Bei der Untersuchung der Frage, inwieweit sich die Dicke der Grenzschicht einer Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, wurde für diese Grenzschicht eine konstante Teilchendichte unabhängig von der Temperatur angenommen (vgl. 2.2.4). Eine gewisse Berechtigung hierzu lieferte das Adsorptionsverhalten bei niedrigen Temperaturen.
Das gebräuchliche BET-Auswerteverfahren der vorliegenden Gasadsorptions-Ergebnisse ermöglicht die Bestimmung der Monoschichtkapazität Γ_m und deren Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich. Hieraus lassen sich ebenfalls qualitative Aussagen zur Teilchendichte in der Molekülschicht direkt an der Festkörperoberfläche ableiten.
Die lineare Form der verwendeten BET-Gleichung lautet

$$\frac{P}{\Gamma^{\sigma} \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot C} + \frac{C-1}{\Gamma_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \qquad (15)$$

(P_o = Sättigungsdampfdruck bei gegebener Temperatur T).

Durch Optimierung der Parameter C und Γ_m im Linearitätsbereich ($0{,}05 \leq P/P_o \leq 0{,}30$) wurde Gl.15 durch Minimierung der Fehlerquadratsumme den Meßwerten angepaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Ein signifikantes Abweichen von der Linearität für $P/P_o > 0{,}1$, wie es z.B. bei der Adsorption von Stickstoff, Benzol und n-Hexan an

graphitierten Rußen gefunden wurde[71,22], konnte nicht beobachtet werden. Man erkennt, daß im Temperaturbereich von 20 °C bis 90 °C die Monoschichtkapazität Γ_m nicht von der Temperatur abhängig zu sein scheint. Als arithmetischer Mittelwert ergibt sich

$$\Gamma_m = 4{,}51 \pm 0{,}05\ \mu\text{mol m}^{-2}.$$

Tabelle 4 Ergebnisse der BET-Auswertung zur Adsorption von Propan an Graphon (a_s = 87 $m^2\ g^{-1}$)

t/°C	Anzahl d. Meßpunkte	C	Γ_m/µmol m^{-2}
20	7	339,2	4,50
25	11	194,4	4,50
30	10	120,0	4,54
40	13	76,13	4,46
50	17	61,11	4,51
60	13	45,85	4,55
70	14	40,44	4,52
90	15	30,86	4,48

Statistische und thermodynamische Behandlungen machen deutlich, daß die Konstante C im wesentlichen ein Maß für die Energiedifferenz zwischen dem flüssigen Zustand des Adsorptivs und jenem in der 1. adsorbierten Schicht ist. Der Wert von C bestimmt die Größe der adsorbierten Menge bei

einem vorgegebenen relativen Druck P/P_o.
Für $C \gg 1$ (z.B. 200-400) tritt relativ starke Adsorption in der 1. Schicht im Vergleich zur Adsorption in den folgenden Schichten auf. Der Beginn der Mehrschicht-Adsorption erfolgt praktisch erst nach Ausbildung einer kompletten Monoschicht. Häufig findet hierbei eine lokalisierte Monoschichtbildung statt[41,42], so daß der Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls von der Struktur des Substrats abhängt[3a].
Kleine Werte C entsprechen einem geringen Adsorptionspotential. Die primäre Ausbildung der 1. adsorbierten Schicht ist hier nicht wesentlich bevorzugt. Mehrschichtadsorption tritt bereits vor Vollendung der 1. Schicht auf. Mooi et al.[43] sowie Clint[34] weisen darauf hin, daß die statistische Molekülverteilung zwischen 1. und 2. adsorbierter Schicht sich in einem solchen Fall bei konstanter adsorbierter Menge mit der Temperatur ändern kann. Isothermen mit $C < 50$ ergeben daher keinen signifikanten Wert der Monoschichtkapazität Γ_m[3a]. Unter diesem Aspekt ist die Angabe von C neben der ermittelten Monoschichtkapazität ratsam (vgl. Tabelle 4). Für die oberhalb 50 °C gemessenen Adsorptionsisothermen ist die Bedingung $C > 50$ nicht mehr erfüllt. Berücksichtigt man diese Werte nicht, erhält man $\Gamma_m = 4{,}50$ $\mu mol\ m^{-2}$.
Mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt der Fluiden ist qualitativ eine Änderung des Dichteprofils nahe der Oberfläche in der unter 1.2 beschriebenen Weise zu erwarten. Ein realistischeres Bild ergeben Computersimulationen zur Untersuchung der lokalen Teilchendichte $\rho^{(1)}(z)$ nach

der sogenannten Monte Carlo Methode[11,12].
Die BET-Auswertung der Isothermen bei -10, 0 und 10 °C ist nicht in Tabelle 4 aufgenommen worden. Da die gravimetrischen Adsorptionsuntersuchungen nur oberhalb Normaldruck durchgeführt werden konnten (vgl. 3.1.2), der Anfangsanstieg der Isothermen bei diesen Temperaturen jedoch außerordentlich steil ist (s. Abb.14), reichte die Anzahl der vorhandenen Meßpunkte im Bereich $0{,}05 \leq P/P_0 \leq 0{,}30$ zur Auswertung bei diesen Temperaturen nicht aus.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Monoschichtkapazitäten sind Überschußgrößen. Berücksichtigt man die jeweilige Teilchendichte im Referenzsystem (= Bulkdichte) und nimmt ferner eine Dicke der adsorbierten Schicht von 0,4 nm an, so sind die Werte Γ_m bei 20 °C um ca. 0,02 µmol m^{-2} und bei 90 °C um ca. 0,07 µmol m^{-2} zu erhöhen. Diese Korrektur ist bei mittleren Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigbar.
Der Platzbedarf eines Moleküls a_m bei Monoschichtbedeckung beträgt, ausgehend von einem Wert Γ_m = 4,51 µmol m^{-2},

$$a_m = (\Gamma_m \cdot N_A)^{-1} = 0{,}368 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$$

(N_A = Avogadro Konstante).

Im folgenden werden die hier gefundenen Werte Γ_m und a_m mit einigen Literaturwerten verglichen.
In einer Arbeit von McClellan und Harnsberger[44] sind Stoßquerschnitte von Propanmolekülen an verschiedenen Feststoff-

oberflächen (a_m = 0,32-0,40 nm^2 $Molekül^{-1}$) zusammengestellt. Mit der groben Näherung, daß die Moleküle kugelförmig und in hexagonal dichtester Kugelpackung angeordnet sind und die Dichte ρ der adsorbierten Schicht derjenigen der Flüssigkeit am normalen Siedepunkt entspricht, berechnen sie den Molekülflächenbedarf über $a_m = 1{,}091 \cdot [M/(N_A \cdot \rho)]^{2/3}$ (M = molare Masse, N_A = Avogadro Konstante) zu 0,273 nm^2 $Molekül^{-1}$. Clint[34] fand bei Untersuchungen zur Adsorption von n-Alkandämpfen (C_nH_{2n+2} mit $5 \leq n \leq 12$) auf Graphon eine lineare Abhängigkeit zwischen Molekülflächenbedarf a_m und Anzahl n der Kohlenstoffatome der Form

$$a_m/nm^2\ Molekül^{-1} = 0{,}192 + 0{,}0547 \cdot n \qquad (T = 298\ K).$$

Die Berechnung von a_m erfolgte über experimentell bestimmte BET-Monoschichtkapazitäten, wobei für die spezifische Oberfläche von Graphon der Wert a_s = 80,8 m^2 g^{-1} verwendet wurde. Eine Extrapolation auf n=3 (Propan) liefert a_m = 0,356 nm^2 $Molekül^{-1}$ bzw. Γ_m = 4,66 $\mu mol\ m^{-2}$. Taylor und Atkins[45] geben für 194,6 K den Wert a_m = 0,315 nm^2 $Molekül^{-1}$ (a_s(Graphon) = 77,7 m^2 g^{-1}) an. An Hand eines Molekülmodells von Propan wurden mittlere Schattenflächen bei vertikaler und horizontaler Molekülanordnung von 0,118 bzw. 0,303 nm^2 $Molekül^{-1}$ gefunden. Dies ließ den Schluß zu, daß auch das kurzkettige Propanmolekül bei Monoschichtbelegung in paralleler Anordnung zur Oberfläche adsorbiert wird. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Hoory und Prausnitz[46], da sie bei kurzkettigen n-Alkanen z.B. eine Zunahme der berechneten zweidimensionalen van der Waals-Konstanten β mit wachsender Kettenlänge feststellten. Sie geben einen Wert β = 0,301 nm^2 $Molekül^{-1}$ für die Adsorption auf einem graphitierten

Ruß geringerer spezifischer Oberfläche an.

Die Gleichgewichtskonfiguration eines auf einer Graphitbasisfläche adsorbierten Propanmoleküls wurde von Battezzati et al.[47] durch Kombination von Lennard-Jones-Paarpotentialen und Minimierung der potentiellen Energie berechnet. Die sich hieraus ergebende Molekülanordnung (Gleichgewichtsabstand des Molekülschwerpunktes von der Oberfläche z^o = 0,346-0,358 nm) ist in Abb.18 skizziert.

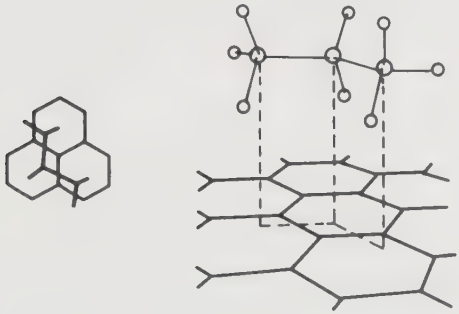


Abb.18 Gleichgewichtskonfiguration eines Propanmoleküls auf der Graphitbasisfläche nach Battezzati et al.[47]

Hoory und Prausnitz[46] geben für die Adsorption von Propan an graphitiertem Ruß einen Verlust an Rotationsentropie von 11,0 J mol^{-1} K^{-1} in Folge behinderter Rotation im adsorbierten Zustand an.

3.2.5 Hill-de Boer-Isothermengleichung und Henry-Konstante

Wie bereits erwähnt (3.1.2), waren mit der hier verwendeten Apparatur Gasadsorptionsmessungen auf einen Druckbereich $P > 1$ bar beschränkt.

Die genaue Kenntnis des Verlaufs einer Adsorptionsisotherme für geringe Drücke ist notwendig für die Berechnung des Filmdrucks π [48] sowie der hieraus abgeleiteten molaren integralen Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma$ und anderer thermodynamischer Größen[49].

Das Adsorptionsverhalten wird bei genügend kleinen Drücken P durch das Henry'sche Gesetz bestimmt, wonach gelten soll[50,57,3a]

$$\Gamma^\sigma = K' \cdot P \qquad (T=\text{const.}) \qquad (16)$$

(K' = Henry'sche Konstante).

Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten ist für die Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_{i,o}^\sigma$ für den Grenzfall der Bedeckung Null ($\Theta \rightarrow 0$) von Bedeutung. Adsorptionsuntersuchungen mit Hilfe der Gasadsorptionschromatographie (GSC) bestätigen, daß sich viele Hochtemperaturisothermen bei kleinen Bedeckungsgraden durch Gl.16 beschreiben lassen[51].

Eine gelegentlich beobachtete Krümmung der $\Gamma^\sigma(P)$-Isotherme bei sehr kleinen Drücken wird einer noch vorhandenen Heterogenität oder Mikroporosität des Substrats sowie spezifischen Wechselwirkungen Adsorbens-Adsorbat (energetische Heterogenität) zugeschrieben[3a]. Bei der Adsorption eines unpolaren

Moleküls (Propan) auf einer homogenen, planaren Festkörperoberfläche (Graphit) ist ein derartiger Isothermen-Verlauf nicht zu erwarten.
Ross und Olivier[52] haben gezeigt, daß sich die lateralen (Adsorbat-Adsorbat) Wechselwirkungen in einem 'zweidimensionalen' Film gut durch eine Zustandsgleichung vom van der Waals-Typ

$$(\pi + \alpha \omega^{-2})(\omega - \beta) = R \cdot T \qquad (17)$$

(π = zweidimensionaler Filmdruck, ω = Platzbedarf pro mol Adsorbat auf der Oberfläche)

beschreiben lassen. Hierbei wird freie Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle parallel zur homogenen Oberfläche unter Verlust eines Translationsfreiheitsgrades (nichtlokalisierte Adsorption, keine Beeinflussung der lateralen Wechselwirkungen durch das Adsorptionspotential) angenommen sowie ein verdünnter, monomolekularer Film vorausgesetzt.
Die Konstanten α und β stellen Analoga zu den Konstanten a und b der dreidimensionalen van der Waals-Zustandsgleichung für Fluide dar. Der Film hat analoge Eigenschaften.
de Boer[53] zeigte, daß unter den genannten Voraussetzungen die Beziehungen

$$T_{2c} = T_{3c}/2 \,, \qquad (18a)$$

$$8\alpha/(27 \cdot R \cdot \beta) = 4a/(27 \cdot R \cdot b), \qquad (18b)$$

$$2\alpha/\beta = a/b = 27 \cdot R \cdot T_{3c}/8 \qquad (18)$$

gelten sollten. Die Größen ω und β sind bei geringen Gasdrücken über die Beziehungen

$$\omega = (\Gamma^{\sigma})^{-1},$$

$$\beta = (\Gamma_m)^{-1} \qquad (19)$$

und

$$\Theta = \beta / \omega$$

mit dem Grenzflächenüberschuß Γ^{σ}, der Monoschichtkapazität Γ_m und dem Bedeckungsgrad Θ verknüpft.
Mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung (vgl. 3.3.1, Gl.38d) ist eine Umformung in die zugehörige Adsorptionsisotherme möglich. Zweckmäßigerweise wird die Gibbs-Gleichung hierzu in der Form

$$d\pi = \omega^{-1} \cdot R \cdot T \, d\ln f \qquad (T=\text{const.}) \qquad (38e)$$

(f = Fugazität des Gases)

geschrieben. Differenziert man Gl.17, so erhält man

$$d\pi = - R \cdot T/(\omega - \beta)^2 \, d\omega + (2\alpha / \omega^3) \, d\omega \qquad (T=\text{const.}). \quad (17a)$$

Vergleich von Gl.38e mit Gl.17a und nachfolgende unbestimmte Integration liefert

$$\ln f = -\ln(\omega - \beta) + \beta/(\omega - \beta) - 2\alpha / R \cdot T \cdot \omega + \text{const.} \qquad (20a)$$

(T=const.).

Durch Umformung gewinnt man die Isothermengleichung

$$f = K \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \exp\left[\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{2\alpha}{RT\cdot\beta}\Theta\right] \quad (T=\text{const.}), \qquad (20)$$

die gewöhnlich als Hill-de Boer-Gleichung[3a,53] bezeichnet wird. Für den Grenzfall $\Theta \rightarrow 0$ geht sie in Gl.16 über.

Broekhoff und van Dongen[55] konnten an die Adsorptionsisothermen von Stickstoff, Benzol sowie einiger Edelgase auf graphitierten Rußen unterhalb Monoschichtbelegung erfolgreich die empirische Gl.20 anpassen. Hoory und Prausnitz[46] testeten die Hill-de Boer-Gleichung an Hand ihrer Ergebnisse von Adsorptionsuntersuchungen mit Propan an P-33 (2700), einem graphitierten Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 14 $m^2\ g^{-1}$ im Temperaturbereich von etwa 253 bis 323 K. Gl.20 ermöglichte die Wiedergabe ihrer Meßdaten unterhalb von 1 bar bis zu einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0{,}65$, oberhalb dessen die Ausbildung einer 2. Schicht beobachtet wurde.

Um die vorliegenden Meßdaten des Systems Propan/Graphon in konsistenter Weise im Druckbereich $P < 1$ bar extrapolieren zu können, wurde zu jeder Isotherme Gl.20 durch Optimierung der Parameter α und β (bzw. Γ_m) sowie der Konstanten K(T) an die jeweils unteren Meßpunkte angepaßt.
Hierzu wurde die Hill-de Boer-Gleichung in der linearen Form

$$W(f,\Theta) = \ln f - \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) - \frac{\Theta}{1-\Theta} \qquad (20b)$$

$$= -\frac{2\alpha}{RT\beta}\Theta + \ln K \qquad (T=const.)$$

benutzt. Eine Auftragung von $W(f,\Theta)$ gegen Θ sollte eine Gerade mit der Steigung $(-2\alpha/RT\beta)$ und dem Ordinatenabschnitt ($\ln K$) ergeben. Eine einfache lineare Regressionsanalyse scheidet jedoch aus, da die Größe $W(f,\Theta)$ ihrerseits wegen $\Theta = \beta/\omega$ eine Funktion von β ist (vgl. Gl.19). Nach einem Vorschlag der oben erwähnten Autoren[55,46] wurde folgendes Computerverfahren entwickelt:
Zu einem vorgegebenen Wert Γ_m $(= 1/\beta)$ werden an Hand der Meßwerte die Parameter $2\alpha/\beta$ und K durch lineare Regressionsanalyse (Minimierung der Fehlerquadratsumme) ermittelt. Die Güte der Anpassung wird durch die Berechnung der Standardabweichung δ charakterisiert. Unter sukzessiver Variation von Γ_m wird dieses Verfahren so lange wiederholt, bis δ einen Minimalwert erreicht. Die Parameterwahl ist optimal, wenn diese Rechensequenz innerhalb eines physikalisch sinnvollen Wertbereichs von Γ_m ein eindeutiges Ergebnis liefert. Die notwendige Berechnung der Fugazitäten f des Gases wird an anderer Stelle dieser Arbeit (3.3.2) beschrieben.
Da die Wahl und Anzahl der ausgewählten Meßpunkte Einfluß auf das Ergebnis hatten, wurden jeweils alle vorhandenen Meßdaten pro Isotherme unterhalb BET-Monoschichtbelegung ausgewertet. Die Resultate sind in Tabelle 5 in den Spalten 4 bis 7 zusammengefaßt. Man erkennt eine starke Streuung der Parameterwerte.

Tabelle 5 Optimierte Parameter der Hill-de Boer-Isothermengleichung (Gl.20)

t/ °C	Zahl d. Meß-punkte	Θ(BET) (a)	Γ_m/ µmol m^{-2}	(2α/β)/ kJ mol^{-1}	α / 10^{-40}J m^2 Molekül^{-2}	K/ bar	Γ_m/ µmol m^{-2}	(2α/β)/ kJ mol^{-1}	α / 10^{-40}J m^2 Molekül^{-2}	K/ bar	Γ_m/ µmol m^{-2}
50	3	0,82-0,93	7,82	6,70	11,8	1,54	8,00	5,86	10,1	1,40	7,41
60	4	0,69-0,88	8,59	4,09	6,56	1,66	8,00	5,86	10,1	1,85	7,37
60	5	0,69-0,93	9,00	3,07	4,71	1,60	8,00	6,13	10,6	1,93	7,41
70	5	0,57-0,83	8,61	4,33	6,94	2,26	8,00	5,78	9,96	2,37	7,34
70	6	0,57-0,87	8,66	4,24	6,75	2,26	8,00	5,91	10,2	2,41	7,38
90	8	0,38-0,76	8,32	5,25	8,69	3,94	8,00	5,80	10,0	3,91	7,26
90	9	0,38-0,79	8,40	5,13	8,41	3,95	8,00	5,86	10,1	3,93	7,28
arithmetischer Mittelwert			8,48 ± 0,66	4,7 ± 2,0	7,7 ± 4,1			5,88 ± 0,25	10,1 ± 0,45		7,35 ± 0,09

(a) Vgl. 3.2.4 !

Hoory und Prausnitz[46] konnten keine Temperaturabhängigkeit der Parameter $2\alpha/\beta$ und Γ_m feststellen. Bei Gültigkeit von Gl.19 sind demnach auch α und β temperaturunabhängig, wovon auch der ursprüngliche van der Waals-Ansatz (im dreidimensionalen Fall) ausgeht. Aus diesem Grunde wurde versucht, durch geringfügiges Variieren des optimierten Wertes Γ_m ($= 1/\beta$) denjenigen Wert durch lineare Regressionsanalysen zu finden, der für alle Isothermen auch denselben Wert des Parameters α liefert. Diese Ergebnisse sind in den Spalten 8 bis 11 in Tabelle 5 aufgeführt. Schließlich wurden noch in Spalte 12 optimierte Werte Γ_m aufgenommen, die sich unter Berücksichtigung von α/β sowie der Temperaturabhängigkeit der Konstante K nach Hoory und Prausnitz[46] ergaben. Die Standardabweichung δ war hier um den Faktor 10 größer als bei den unabhängigen Regressionsanalysen.

In Tabelle 6 sind die im folgenden verwendeten konstanten Parameter den Literaturwerten[46] für das System Propan/P-33 gegenübergestellt. Die Unterschiede zwischen den Literaturdaten und den Ergebnissen dieser Arbeit sind signifikant. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß hier die Parameter der Hill-de Boer-Gleichung bei relativ hohen Bedeckungsgraden Θ (vgl. Tabelle 5, Spalte 3) angepaßt werden mußten. Es wird jedoch angenommen, daß die Verwendung der so bestimmten Adsorptionsisothermen eine physikalisch konsistente Beschreibung des Adsorptionsverhaltens für $P \rightarrow 0$ ermöglicht. Eine ad hoc Extrapolation mittels optimierter Virialansätze kann hingegen zu einer völlig falschen Bestimmung der

Tabelle 6 Verwendete Parameter der Hill-de Boer-Gleichung

	Diese Arbeit	Literatur[46]
$(2\alpha/\beta)$/kJ mol^{-1}	5,88 ± 0,25	7,03
$\beta/10^5$ m^2 mol^{-1} (*)	1,25	1,81
$\alpha/10^8$ J m^2 mol^{-2}	3,67 ± 0,16	6,36

(*) $\beta = 1/\Gamma_m$

Henry-Konstante $K' = K^{-1}$ führen.
Die Temperaturabhängigkeit sowie die Größe der in Tabelle 5 aufgeführten Konstanten K entspricht exakt derjenigen, die von Hoory und Prausnitz[46] gefunden wurde. Die entsprechenden Ergebnisse werden an anderer Stelle miteinander verglichen (s. 3.3.5, Abb.26).

Durch Einsetzen eines Literaturwertes[17] für die kritische Temperatur T_{3c} in Gl.18 erhält man

$$2\alpha/\beta = 10{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Hoory und Prausnitz[46] schreiben die Abweichung des experimentellen Wertes (Tabelle 6) vom berechneten Wert um mehr als 40% dem Einfluß der Oberfläche auf die lateralen (Adsorbat-Adsorbat) Wechselwirkungen zu.
Interessant erscheint die Feststellung, daß entsprechend dem van der Waals-Modell unterhalb $T_{2c} \approx 185$ K (= -89 °C) zweidimensionale Kondensation des Gases auf der Oberfläche

möglich ist. Diese Temperatur entspricht etwa derjenigen, die bei den Grenzflächen-Untersuchungen an flüssigem Propan (vgl. 2.2.4) durch Extrapolation von Meßdaten für den Grenzfall $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$ gefunden wurde, wo also die Dichte in der 1. adsorbierten Schicht ungefähr jener der Volumenflüssigkeit entsprechen sollte.
Der über die Beziehung $\Gamma_m = 1/\beta$ ermittelte Wert von 8,0 µmol m^{-2} liegt um 77% über dem nach dem BET-Verfahren bestimmten Wert der Monoschichtkapazität von 4,51 µmol m^{-2} (vgl. 3.2.4) und um 45% über dem entsprechenden Wert von β^{-1} = 5,51 µmol m^{-2} der Literatur[46] (P-33). Broekhoff und van Dongen[55] argumentieren jedoch, daß die BET-Monoschichtkapazität nicht zur Berechnung von Θ in Gl.20 für den Fall mobiler Filme verwendet werden sollte, da eine lokalisierte Monoschicht (von der das BET-Modell ausgeht) eine andere Struktur besitzt.

In dieser Arbeit konnte der Anfangsbereich aller Adsorptionsisothermen oberhalb 25 °C durch Gl.20 mit den optimierten Parametern in Tabelle 6 innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben werden. Abb.19 veranschaulicht das Abweichen der Meßpunkte von den berechneten Isothermen (durchgezogene Linien) unterhalb 30 °C. Durch graphische Extrapolation (strichlierte Linien) wurde der Berührungspunkt der realen mit der jeweils berechneten Isotherme bestimmt. Die waagerechten Linien geben die entsprechenden Werte des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} an, mit denen über Gl.20 die zugehörigen Fugazitäten f berechnet wurden. Man

erkennt, daß jeweils eine Abweichung zwischen realer und berechneter Isotherme bei einem Wert von Γ^{σ} auftritt, der etwa dem der BET-Monoschichtkapazität Γ_m entspricht.

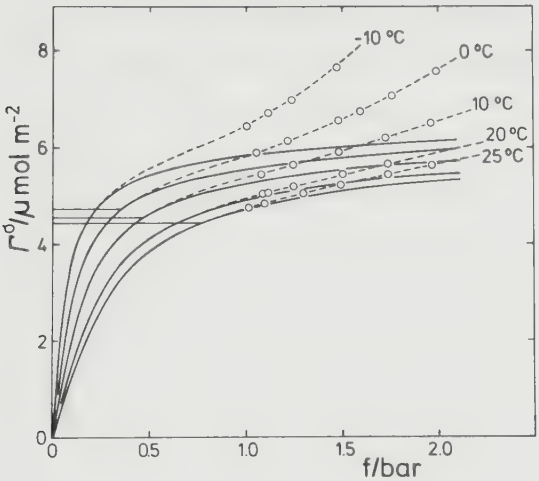


Abb.19 Extrapolation der Adsorptionsisothermen unterhalb 30 °C

Es wird angenommen, daß die Hill-de Boer-Gleichung sinnvoll zur Extrapolation des Isothermenverlaufs unterhalb der graphisch bestimmten Berührungspunkte benutzt werden kann.

3.2.6 Anwendung der Isothermengleichung nach Frenkel-Halsey-Hill (FHH)

Physisorption von Dämpfen an Festkörperoberflächen bei unterkritischen Temperaturen ($T < T_c$) führt mit Annäherung an den Sättigungsdruck P_o zu verstärkter Mehrschichtbildung. Abb.14

veranschaulicht den praktisch zur Achse $P=P_o$ asymptotischen Verlauf der Adsorptionsisothermen. Mit Erreichen des Sättigungsdrucks P_o sollte die adsorbierte Schicht eine Dicke erreicht haben, die ihre Behandlung als Kontinuum rechtfertigt. In ausreichender Entfernung von der adsorbierenden Oberfläche entspricht die Dichte der Schicht derjenigen der gesättigten Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur.
Die Untersuchung dieses Adsorptionsgrenzverhaltens erlaubt Aussagen über die Phasengrenze fest/flüssig in einem Temperaturbereich, in dem direkte Adsorptionsmessungen mit Flüssigkeiten nicht oder nur erschwert und ungenau durchzuführen sind (vgl. 2.2.3).
In der vorliegenden Arbeit wird die FHH-Gleichung zur Extrapolation von Meßergebnissen in den Bereich nahe P_o herangezogen werden.

Betrachtet man die Mehrschichtadsorption als Kondensation des Dampfes infolge des Adsorptionspotentials des Festkörpers, so kann die lokale Dichte $\rho(z)$ der Fluiden im Abstand z von der Oberfläche näherungsweise durch eine Stufenfunktion der Form

$$\begin{aligned} \rho(z) &= \rho^l \qquad (z \leqslant z_n) \\ \rho(z) &= \rho_B \qquad (z > z_n) \end{aligned} \tag{21}$$

wiedergegeben werden (vgl. Abb. 1 und 10), wobei ρ^l die Sättigungsdichte des flüssigen Adsorptivs bei gegebener Tem-

peratur, ρ_B die Bulkdichte der Fluiden bei vorgegebenen Werten von Druck und Temperatur und z_n die Dicke der adsorbierten Schicht bedeuten.
Steele[14] leitete für diesen Fall aufgrund einer molekularstatistischen Theorie eine Beziehung zwischen der thermodynamischen Aktivität des Adsorptivs und der Stärke des Adsorptionspotentials her:

$$\ln(f/f_o) = \overline{u}_p(z_n)/kT \ . \qquad (22)$$

Hier ist f die Fugazität des Dampfes, f_o die Fugazität des gesättigten Dampfes bei gegebener Temperatur T und k die Boltzmann-Konstante. $\overline{u}_p(z_n)$ stellt das gemittelte Störpotential dar, d.h. es beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen und einer adsorbierenden Wand im Abstand z_n. Die Mittelung erfolgt entlang einer zweidimensionalen Adsorbatfläche für $z=z_n$, und die Ableitung impliziert im einfachsten Fall eine inkompressible Flüssigkeit. Unter Annahme eines funktionalen Zusammenhangs $\overline{u}_p=\overline{u}_p(z)$ erhält man über Gl.22 eine Beziehung zwischen der Fugazität f und der Dicke z_n der adsorbierten Schicht.

Das Frenkel-Halsey-Hill (FHH)-Modell[57] geht von der Ausbildung von kondensierten Monoschichten in diskreten Abständen $z_n=n\cdot z_1$ von der Oberfläche aus. Mit zunehmender Schichtenzahl (= relativer Schichtdicke) n wird ein Abklingen des Störpotentials $\overline{u}_p(z_n)$ im Abstand z_n von der Oberfläche gemäß der Beziehung

$$\overline{u}_p(z_n) = - \Delta\mathcal{E}_1 \left(\frac{z_n}{z_1}\right)^{-m} \tag{23}$$

angenommen. Hier ist $\Delta\mathcal{E}_1$ das Potential der Moleküle in der 1. adsorbierten Schicht im Abstand z_1 von der Oberfläche. Einsetzen der Potentialfunktion Gl.23 in Gl.22 liefert

$$\ln(f/f_o) = - \frac{\Delta\mathcal{E}_1}{kT} \left(\frac{z_n}{z_1}\right)^{-m} . \tag{22a}$$

Zweckmäßigerweise wird Gl.22a in der Form

$$z_n^{-m} = (kT/a) \ln(f_o/f) \tag{22b}$$

mit $a=z_1^m \cdot \Delta\mathcal{E}_1$ verwendet. Zur Überprüfung der Gültigkeit von Gl.22b kann die Schichtdicke z_n aus experimentellen Werten des Grenzflächenüberschusses Γ^σ ermittelt werden. Durch Einsetzen des Dichteprofils Gl.21 in Gl.1 erhält man in vorliegendem Fall

$$z_n = \Gamma^\sigma/(\varrho^l - \varrho_B) . \tag{9a}$$

Die Berechnung der Fugazitäten wird an anderer Stelle (3.3.2) beschrieben.

Abb.20 zeigt eine Auftragung von $\ln z_n$ gegen $\ln\ln(f_o/f)$ der unterkritischen Isothermen zwischen -10 °C und 90 °C für relative Fugazitäten $f/f_o > 0{,}75$. Bei großen Schichtdicken

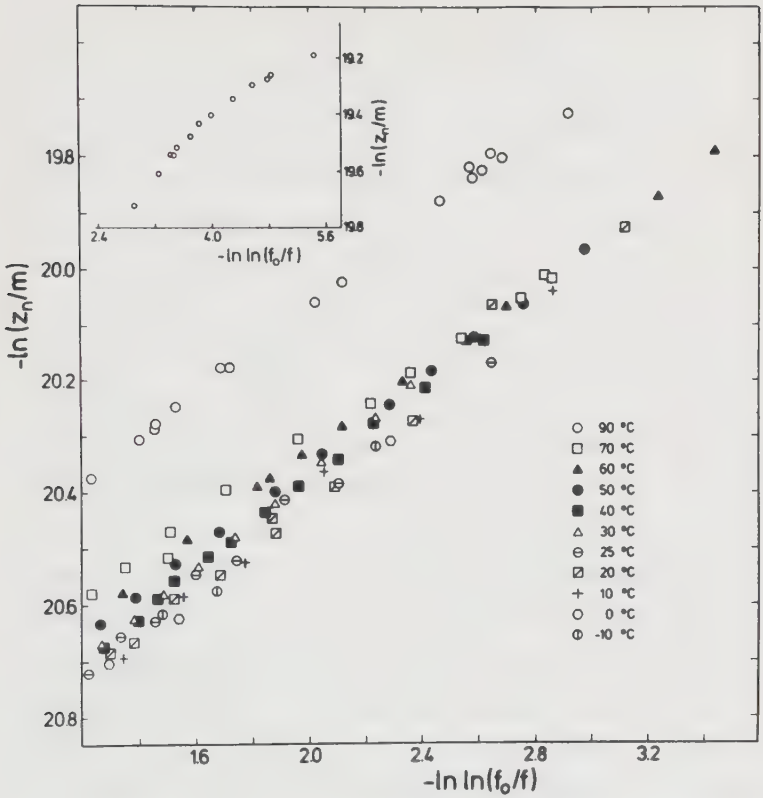


Abb.20 Adsorptionsisothermen ($T < T_c$) in einer Auftragung nach Frenkel-Halsey-Hill (FHH)[57]

sollten sich entsprechend Gl.22b Geraden mit der Steigung (-1/m) und dem Ordinatenabschnitt (-1/m)ln(kT/a) ergeben. Ein linearer Anstieg von $\ln z_n$ gegen $\ln\ln(f_o/f)$ wurde bei allen Isothermen innerhalb des Bereichs $0{,}75 < f/f_o < 0{,}97$ gefunden. Mit zunehmender Temperatur ist eine systematische

Verschiebung der Kurven zu höheren Werten von z_n zu beobachten. Auffallend ist das stark abweichende Verhalten der 90^oC-Isotherme, die experimentell bis $f/f_o = 0,996$ bestimmt wurde. Oberhalb $f/f_o \approx 0,97$ verläuft die Auftragung nicht linear (s. Teilbild in Abb.20). Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß mit Annäherung an die kritische Temperatur T_c der Fluiden die Voraussetzungen des FHH-Modells nicht mehr erfüllt sind. So ist z.B. die Annahme einer nicht-kompressiblen Fluiden in der Nähe des kritischen Punktes nicht realistisch. Ferner wird die Kompressibilität χ_T des Films deutlich abhängig vom Abstand z von der Oberfläche, so daß die Bedingung 21 nicht mehr erfüllt ist. Es wird jedoch angenommen, daß dieser Einfluß für die Isothermen $t \leq 70\ ^oC$ zu vernachlässigen und ein linearer Verlauf für $f \rightarrow f_o$ zu erwarten ist. Diese Annahme wird unterstützt durch Ergebnisse von Lando und Slutzky[58], die die Adsorption von Neopentan und Tetramethylsilan auf Goldfilmen bei sehr hohen Bedeckungsgraden (20-70 Monoschichten) bei Temperaturen T/T_c von 0,63 bzw. 0,64 untersucht haben. Bei großen Schichtdicken z_n (bis zu 22 nm) und relativen Drücken P/P_o von maximal 0,99924 konnte noch ein linearer Isothermenverlauf erkannt werden. Eine kritische Beurteilung dieser Ergebnisse ist jedoch erschwert, da die Autoren an Stelle der Fugazitäten die jeweiligen Drücke in ihren Rechnungen verwendeten.

Einige Autoren[2,59] weisen darauf hin, daß bei der Adsorption von Dämpfen auch an nicht-porösen Feststoffpulvern bei

Drücken $P > 0{,}9 \cdot P_o$ Kapillarkondensation zwischen den Adsorbenspartikeln auftreten und der Isothermenverlauf hierdurch stark beeinflußt werden kann. Sind das Molvolumen V_m und die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit und deren Kontaktwinkel Θ gegen das Adsorbens bei einer gegebenen Temperatur T bekannt, läßt sich mit Hilfe der Kelvin-Gleichung (für zylindrische Poren)

$$\ln(P/P_o) = - \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{r \cdot R \cdot T}$$

abschätzen, unterhalb welchem Partikelabstand d=2r bei vorgegebenem relativem Druck P/P_o mit dem Auftreten von Kapillarkondensation zu rechnen ist. Nimmt man $\Theta = 0$ an und vernachlässigt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ vom Krümmungsradius, so erhält man an Hand von Literaturdaten[17,18e] für Propan bei $P/P_o = 0{,}95$ für 0 °C den Wert d = 28,6 nm, für 50 °C den Wert d = 11,9 nm und für 90 °C den Wert d = 1,4 nm. Da bei der kritischen Temperatur T_c einer Fluiden die Oberflächenspannung γ den Wert Null besitzt, gilt dort auch d=0. Demzufolge sollte für $T \rightarrow T_c$ keine Kapillarkondensation zwischen einzelnen Partikeln zu erwarten sein. Andererseits wurden überwiegend Meßergebnisse bei relativen Drücken P/P_o ausgewertet, bei denen die Kapillarkondensation vernachlässigbar sein sollte. Bereits für $P/P_o = 0{,}90$ sind die oben berechneten Werte des Partikelabstandes d zu halbieren. Die ausgewerteten Meßergebnisse ergaben einen linearen Verlauf der FHH-Auftragung (Abb.20).

Es wird deshalb angenommen, daß zumindest bei mittleren Temperaturen die Extrapolation der ausgewerteten Meßergebnisse im Bereich $0{,}75 \leq f/f_o \leq 0{,}97$ für $f \rightarrow f_o$ den Isothermenverlauf ohne Beeinflussung durch Kapillarkondensation richtig wiedergibt.

Für jede Isotherme wurden im Bereich $0{,}75 \leq f/f_o \leq 0{,}97$ die (best fit) Parameter m und $a = z_1^m \cdot \Delta\varepsilon_1$ in Gl.22b durch lineare Regressionsanalyse ermittelt.
Für den Exponenten m, der ein Maß für die Abklingrate des Anziehungspotentials zwischen Adsorbens und Adsorbat darstellt, wird ein Wert von etwa 2,5 gefunden, der mit steigender Temperatur leicht zunimmt (Tabelle 7).
Bei Vorliegen reiner Dispersionskräfte sowie einer homogenen Oberfläche sagt die ursprüngliche 'slab'-Theorie[57] den Wert m=3 voraus. Steele[14] weist darauf hin, daß in der Regel experimentelle Werte $m = 2{,}6 \pm 0{,}1$ gefunden werden.
Halsey[62] veranschaulichte, daß das Abweichen von der kubischen Form (m=3) durch die Annahme einer Restheterogenität des Adsorbens erklärt werden kann. Auf die Abhängigkeit des Exponenten m von den Eigenschaften der Adsorbensoberfläche wurde auch von Zettlemoyer[63] hingewiesen.
Es wird allgemein angenommen, daß spezifische Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen zu großen Werten von m führen (z.B. Butanol/Anatas)[61]. Andererseits sollte ein kleiner Wert von m bei unspezifischen oder schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen zu erwarten sein[64].
Im Falle der 90°C-Isotherme wurden die Parameter der

Tabelle 7 Parameter der FHH-Gleichung (Gl.22b)
(Anpassungsbereich $0{,}75 \leq f/f_o \leq 0{,}97$)

$t/^oC$	Zahl der Meßpunkte	m	$\Delta\mathcal{E}_1/kT$ (a)
-10	5	2,34	2,4
0	4	2,39	2,5
10	6	2,34	2,4
20	10	2,29	2,3
25	9	2,44	2,8
30	9	2,36	2,7
40	14	2,42	2,9
50	11	2,58	3,8
60	13	2,68	4,5
70	13	2,86	6,0
90	16	2,50	6,9
(90)	(4) (b)	(8,04)	$(1{,}6 \cdot 10^6)$
arithmetischer Mittelwert		2,47	

(a) nach Gl.22b mit $z_1 = 4 \cdot 10^{-10}$ m

(b) Anpassungsbereich $0{,}989 \geq f/f_o \geq 0{,}996$

Gleichung 22b zusätzlich für hohe relative Drücke P/P_o bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 in Klammern aufgeführt.

Mit Hilfe der optimierten Parameterwerte a ist eine Abschätzung der Wechselwirkungsenergie $\Delta\mathcal{E}_1 = a/z_1^m$ (vgl. Gl.22b)

möglich. In qualitativer Weise kann man sich unter der Größe $\Delta\varepsilon_1$ diejenige Überschußenergie vorstellen, die für die 'Kondensation' des Adsorptivs in der 1. Schicht auf einer Oberfläche erforderlich ist. Die in Tabelle 7 angegebenen Werte $\Delta\varepsilon_1/kT$ wurden unter Annahme eines Abstandes z_1 = 0,4 nm (s. hierzu 3.2.4) der Moleküle in der 1. adsorbierten Schicht von der Oberfläche berechnet. Man erkennt, daß $\Delta\varepsilon_1$ bei tiefen Temperaturen nahezu konstant ist, mit steigender Temperatur jedoch deutlich zunimmt. Die gefundenen Werte sind in der Größenordnung vergleichbar mit dem von anderen Autoren[64] für die Physisorption von Stickstoff an Graphit angegebenen Wert $\Delta\varepsilon_1/kT$ = 6,8.

Bei dem hier angewendeten Auswerteverfahren wird der Wert $\Delta\varepsilon_1/kT$ jedoch außerordentlich stark durch die Größe des Exponenten m beeinflußt. So führt beispielsweise eine Erhöhung des bei -10 °C ermittelten Wertes von m um 0,05 bei konstantem Parameter a zu einer Zunahme der Größe $\Delta\varepsilon_1/kT$ von 2,4 auf 7,1. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit von $\Delta\varepsilon_1/kT$ liegt demnach innerhalb der Fehlergrenzen.

3.3 Thermodynamische Behandlung

3.3.1 Grundlagen

Im folgenden wird die Anreicherung (allgemeiner: Konzentrationsänderung) einer gasförmigen Komponente k in einer Grenzschicht zwischen Adsorbens (Feststoff, Index s) und Adsorptiv (Gas, Index g) betrachtet. In Anlehnung an Everett[1] und Schay[77] werden entsprechend dem Gibbs'schen Formalismus Überschußgrößen (Index σ) definiert. Sie beschreiben die thermodynamischen Eigenschaften des realen Zweiphasen-Systems relativ zu einem hypothetischen Referenzsystem, in dem die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Phasen bis zu einer definierten Trennfläche jeweils konstant bleiben.

Das Volumen V des Gesamtsystems setzt sich aus den Volumina V^g, V^s und V^σ von Adsorptiv, Adsorbens und Grenzschicht zusammen:

$$V = V^g + V^s + V^\sigma . \tag{24a}$$

Zweckmäßigerweise wird das Referenzsystem so gewählt, daß

$$V^\sigma = 0 . \tag{24b}$$

Dies bedeutet, daß die Grenzschicht zwischen Adsorbens und Adsorptiv formal auf eine einzige mathematische Trennfläche reduziert wird.

Die Gesamtmenge n_k der Komponente k im realen System unterscheidet sich dann von der Menge $(n_k^g + n_k^s)$ in der gasförmigen und festen Phase des Referenzsystems um die Überschußmenge n_k^σ:

$$n_k = n_k^g + n_k^s + n_k^\sigma = c_k^g \cdot V^g + c_k^s \cdot V^s + n_k^\sigma \qquad (25a)$$

(c_k^g, c_k^s = Konzentration der Komponente k in der gasförmigen bzw. festen Phase des Referenzsystems).

Ist die Komponente k im Feststoff unlöslich, gilt

$$c_k^s = 0 \quad \text{und} \quad n_k^s = 0 \,. \qquad (25b)$$

Entsprechend Gl.25a läßt sich für die Gesamtmenge n_s des Adsorbens im realen System schreiben:

$$n_s = n_s^g + n_s^s + n_s^\sigma = c_s^g \cdot V^g + c_s^s \cdot V^s + n_s^\sigma \qquad (26a)$$

(c_s^g, c_s^s = Konzentration des Adsorbens in der gasförmigen bzw. festen Phase des Referenzsystems).

Hier ist $(n_s^g + n_s^s)$ die Menge des Adsorbens in der gasförmigen und festen Phase des Referenzsystems und n_s^σ die Überschußmenge des Adsorbens im realen System.
Vereinfachend wird vorausgesetzt, daß

$$c_s^g = 0 \quad \text{und} \quad n_s^g = 0 \,. \qquad (26b)$$

Ferner wird die mathematische Trennfläche zwischen Adsorptiv

und Adsorbens so gelegt, daß die Überschußmenge n_s^σ verschwindet:

$$n_s^\sigma = 0 \; . \tag{26c}$$

Durch die Beziehungen 24a bis 26c ist das Referenzsystem eindeutig festgelegt.

Änderungen der Inneren Energie U des gesamten (realen) Systems lassen sich mit Hilfe der Fundamentalgleichung

$$dU = TdS - PdV + \phi_{SG}\, dm_s + \sum_k \mu_k dn_k + \mu_s dn_s \tag{27}$$

durch die Variablen Entropie S, Volumen V, Menge n_k der gasförmigen Komponente k, Menge n_s und Masse m_s des Adsorbens beschreiben. μ_k und μ_s sind die chemischen Potentiale der gasförmigen Komponente k und des Feststoffs s. ϕ_{SG} ist das Grenzflächenpotential der Grenzfläche fest/gasförmig pro Masseneinheit des Festkörpers. Der Term $\phi_{SG}\, dm_s$ repräsentiert die Grenzflächenarbeit, die mit einer Vergrößerung der Oberfläche A_s des Adsorbens verknüpft ist. Im Falle eines pulverförmigen kristallinen Feststoffes gegebener spezifischer Oberfläche a_s ist eine Oberflächenänderung dA_s nur durch eine Massenänderung dm_s zu erzielen, jedoch gilt $dA_s \sim dm_s$.

Die Überschußgröße U^σ wird nun definiert durch

$$U^\sigma \equiv U - n^g \cdot U_m^g - n_s \cdot U_{s,m}^* \tag{28}$$

(Index * = reiner Stoff)

mit $$U = T\cdot S - P\cdot V + \phi_{SG}\cdot m_s + \sum_k \mu_k\cdot n_k + \mu_s\cdot n_s \quad , \tag{29}$$

$$U_m^g = T\cdot S_m^g - P\cdot V_m^g + \sum_k \mu_k\cdot x_k^g \quad , \tag{30}$$

und $$U_{s,m}^* = T\cdot S_{s,m}^* - P\cdot V_{s,m}^* + \phi_s^*\cdot m_s/n_s + \mu_s \quad . \tag{31}$$

In Gl.31 bedeutet ϕ_s^* das Oberflächenpotential des Festkörpers im Vakuum. Analog Gl.28 lassen sich auch die Überschußgrößen S^σ, H^σ, A^σ und G^σ definieren. Einsetzen der Gleichungen 29 bis 31 in Gl.28 liefert dann mit den Gleichungen 24a bis 26c

$$U^\sigma = T\cdot S^\sigma + \phi\cdot m_s + \sum_k \mu_k\cdot n_k^\sigma \tag{32}$$

mit $$\phi = \phi_{SG} - \phi_s^* \quad . \tag{33}$$

Durch Substitution der Variablen in Gl.27 erhält man

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \phi dm_s + \sum_k \mu_k dn_k^\sigma \quad . \tag{34}$$

Die Helmholtz-Überschußenergie A^σ wird definiert als

$$A^\sigma \equiv U^\sigma - T\cdot S^\sigma = \phi\cdot m_s + \sum_k \mu_k\cdot n_k^\sigma \quad . \tag{35a}$$

Bildet man das Differential von A^σ in Gl.35a und substituiert dU^σ aus Gl.34, so ergibt sich für die Oberflächenpotential-Differenz ϕ die Beziehung

$$\phi = \left(\frac{\partial A^\sigma}{\partial m_s}\right)_{T,n_k^\sigma} \quad . \tag{35b}$$

Für eine Änderung von U^σ gilt nach Gl.32 allgemein

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \phi dm_s + \sum_k \mu_k dn_k^\sigma + S^\sigma dT + m_s d\phi + \sum_k n_k^\sigma d\mu_k \ . \qquad (36)$$

Durch Vergleich von Gl.36 mit Gl.34 erhält man

$$S^\sigma dT + m_s d\phi + \sum_k n_k^\sigma d\mu_k = 0 \ . \qquad (37)$$

Im folgenden wird ein System, bestehend aus einer reinen Komponente i (Adsorptiv) und einem Feststoff s (Adsorbens), betrachtet. Es werden thermodynamische Beziehungen für den Filmdruck π, die isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ und die molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma$ sowie die entsprechenden Adsorptionsentropien hergeleitet.
Aus Gl.37 folgt

$$m_s d\phi = - n_i^\sigma d\mu_i \qquad (T=\text{const.}). \qquad (38a)$$

Das chemische Potential der reinen Komponente i als Funktion der Temperatur T und der Fugazität $f_i = f$ ergibt sich zu

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(f/f^\ominus) \qquad (39a)$$

($\mu_i^\ominus(T)$ = Standardpotential bei der Standardfugazität $f^\ominus$, R = Gaskonstante).

Im folgenden wird $f^\ominus = 1$ bar gesetzt und für die dimensionslose Größe $f/f^\ominus$ vereinfachend f geschrieben.

Bei konstanter Temperatur T gilt dann für die Änderung des chemischen Potentials des Adsorptivs

$$d\mu_i = RT \, d\ln f \qquad (T=\text{const.}) \; . \tag{39b}$$

Durch Einsetzen von Gl.39b in Gl.38a erhält man

$$m_s d\phi = - RT \cdot n_i^\sigma \, d\ln f \qquad (T=\text{const.}) \tag{38b}$$

und $$-\phi = \phi_s^* - \phi_{SG} = \frac{RT}{m_s} \int_0^f n_i^\sigma \, d\ln f \qquad (T=\text{const.}). \tag{38c}$$

Im Falle positiver Überschußmengen $n_i^\sigma(f)$ folgt

$$\phi_{SG} < \phi_s^* \; ,$$

d.h. das Oberflächenpotential des Adsorbens ist im betrachteten System fest/gasförmig um den Betrag ϕ kleiner als dasjenige im Vakuum. Die Größe

$$\bar{\gamma}' = \phi'/a_s \tag{40}$$

mit $a_s = A_s/m_s$ (A_s, a_s = gesamte bzw. spezifische Oberfläche des Adsorbens) entspricht einer gemittelten Oberflächenspannung des Adsorbens. Definiert man nun den Filmdruck π über

$$\phi = \phi_{SG} - \phi_s^* = - \pi \cdot a_s = - (\gamma_s^* - \gamma_{SG}) \cdot a_s \; , \tag{41}$$

so läßt sich Gl.38c auch in der Form

$$\pi = RT \int_0^f \Gamma_i^\sigma \, d\ln f \qquad (T=\text{const.}) \qquad (38d)$$

mit $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A_s$ schreiben. Für den Fall, daß sich die Größe der Oberfläche eines Feststoffes repräsentativ durch die Angabe einer spezifischen Oberfläche a_s charakterisieren läßt, sind die Gleichungen 38c und 38d äquivalent.
Gl.38d ist in der Literatur als Gibbs-Adsorptions-Gleichung bekannt und ermöglicht die Berechnung des Filmdrucks π aus experimentell bestimmten Grenzflächenüberschuß-Isothermen $\Gamma_i^\sigma(f)$.

Aus Gl.37 folgt für ein Ein-Komponenten-System (Adsorptiv i)

$$d\mu_i = - S_{i,m}^\sigma dT \qquad (\phi=\text{const.}). \qquad (42)$$

Die Änderung des chemischen Potentials eines reinen realen Gases i in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Fugazität f (vgl. S.97) läßt sich beschreiben durch

$$d\mu_i = - S_{i,m}^{*g} dT + RT \, d\ln f \, . \qquad (43)$$

Einsetzen von Gl.43 in Gl.42 ergibt

$$(S_{i,m}^\sigma - S_{i,m}^{*g}) dT = - RT \, d\ln f \qquad (\phi=\text{const.}). \qquad (44a)$$

Die Überschußenthalpie H^σ wird definiert[1] als

$$H^\sigma \equiv U^\sigma - \phi \cdot m_s \ . \tag{45}$$

Durch Substitution von U^σ aus Gl.32 in Gl.45 erhält man

$$H^\sigma = T \cdot S^\sigma + \mu_i \cdot n_i^\sigma \tag{46a}$$

und

$$H_{i,m}^\sigma = T \cdot S_{i,m}^\sigma + \mu_i \ . \tag{46b}$$

Für das chemische Potential des reinen Gases i gilt ferner

$$\mu_i = H_{i,m}^{*g} - T \cdot S_{i,m}^{*g} \ . \tag{47}$$

Kombination von Gl.46b mit Gl.47 ergibt

$$T \cdot \Delta_a S_m^\sigma \equiv T \cdot (S_{i,m}^\sigma - S_{i,m}^{*g}) = H_{i,m}^\sigma - H_{i,m}^{*g} \equiv \Delta_a H_m^\sigma \ . \tag{48a}$$

Man bezeichnet $\Delta_a H_m^\sigma$ als molare integrale Adsorptionsenthalpie sowie $\Delta_a S_m^\sigma$ als molare integrale Adsorptionsentropie[1,64]. Durch Einsetzen von Gl.48a in Gl.44a erhält man

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial (1/T)}\right)_{\phi = -\pi \cdot a_s} = \frac{\Delta_a H_m^\sigma}{R} \ . \tag{44b}$$

Die differentielle molare Überschußenergie U_i^σ ist definiert[1] als

$$U_i^\sigma \equiv \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T, m_s, n_j^\sigma} \qquad (j \neq i). \tag{49}$$

In analoger Weise läßt sich die differentielle molare Überschußentropie S_i^σ definieren. Für ein Ein-Komponenten-System (Adsorptiv i) folgt dann aus Gl.34 (vgl.[77])

$$U_i^\sigma = T \cdot S_i^\sigma + \mu_i \tag{50a}$$

sowie

$$dU_i^\sigma = TdS_i^\sigma + S_i^\sigma dT + d\mu_i \ . \tag{50b}$$

Aus Gl.34 folgt ferner

$$dU^\sigma = TdS^\sigma \quad (m_s, n_i^\sigma = \text{const.}) \tag{34a}$$

sowie mit Gl.49 bezogen auf 1 mol Überschuß

$$dU_i^\sigma = TdS_i^\sigma \quad (m_s, n_i^\sigma = \text{const.}). \tag{34b}$$

Durch Vergleich von Gl.34b mit Gl.50b erhält man

$$d\mu_i = - S_i^\sigma dT \quad (m_s, n_i^\sigma = \text{const.}) \tag{51}$$

sowie nach Kombination mit Gl.43

$$(S_i^\sigma - S_{i,m}^{*g})dT = - RT \ d\ln f \quad (m_s, n_i^\sigma = \text{const.}). \tag{52a}$$

Aus Gl.50a und Gl.47 ergibt sich durch Vergleich der Beziehungen für μ_i

$$T \cdot \Delta_a S_i^\sigma \equiv T \cdot (S_i^\sigma - S_{i,m}^{*g}) = U_i^\sigma - H_{i,m}^{*g} \equiv \Delta_a H_i^\sigma \ . \tag{48b}$$

Die Größe $\Delta_a H_i^\sigma$ wird gewöhnlich isostere (oder differentielle molare) Adsorptionsenthalpie und $\Delta_a S_i^\sigma$ isostere Adsorptionsentropie genannt[1]. Durch Einsetzen von Gl.48b in Gl.52a erhält man

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial (1/T)}\right)_{m_s, n_i^\sigma} = \frac{\Delta_a H_i^\sigma}{R} \ . \tag{52b}$$

3.3.2 Filmdrücke π, π_o, π_c-

Zur Berechnung des Filmdrucks π aus Adsorptionsisothermen nach Gl.38d ist die Kenntnis der Fugazität f des Adsorptivs erforderlich. Der Kompressibilitätsfaktor Z des Gases ist über die bekannte Beziehung

$$\ln(f/P) = \int_0^P \frac{Z-1}{P}\, dP \qquad (54)$$

mit der Größe f verknüpft. Mit Hilfe der Zustandsgleichung Gl.14 für Propan wurden die Fugazitäten f für jede Adsorptionsisotherme (T=const.) durch numerische Integration (Trapezregel) der Funktion F(P) = (Z-1)/P mit einer Integrationsschrittweite $\Delta\rho = 5\cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} (iteratives Rechenverfahren) ermittelt. Der endliche Grenzwert

$$\lim_{P\to 0} \left(\frac{Z-1}{P} \right)$$

wurde durch Extrapolation eines 'best fit'-Poynoms F'(P) für $P\to 0$ berechnet. Die erhaltenen Werte f sind im Anhang in den Tabellen A8 bis A20 aufgeführt.

Zur Integration der (explizit nicht vorliegenden) Funktion $\Gamma^{\sigma}(\ln f)$ entsprechend Gl.38d wurde jede Adsorptionsisotherme zunächst zweckmäßigerweise in mehrere Teilbereiche i ($f_{k,i} \leq f_{j,i} \leq f_{l,i}$) aufgeteilt. Wie nachfolgend näher beschrieben wird, wurden den Meßwerten jedes Isothermenbe-

reichs geeignete analytische Funktionen angepaßt und diese im Intervall $\left[f_{k,i}, f_{1,i} \right]$ integriert. Für den Druckbereich $P \rightarrow 0$ wurde hierzu die Hill-de Boer-Gleichung (Gl.20), für den Bereich $P \rightarrow P_o$ wurde die FHH-Gleichung (Gl.22b) und für den übrigen Bereich wurden Anpassungsfunktionen $\Gamma^{\sigma}(\ln f_{j,i})$ verwendet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen A8 bis A20 des Anhangs sowie in Tabelle 9 zusammengefaßt und in den Abbildungen 21 und 23 dargestellt.
Auf Einzelheiten der Rechnung wird im folgenden eingegangen.

Der Zahlenwert des Filmdrucks π wird stark durch den Verlauf der Adsorptionsisotherme bei kleinen Drücken ($f \rightarrow 0$) bestimmt[48]. Da in diesem Druckbereich keine eigenen Meßwerte vorliegen (vgl. 3.1.2), wurde zur Extrapolation und Integration die Hill-de Boer-Gleichung (Gl.20) verwendet. Dieses Verfahren sollte dazu dienen, Konsistenz der Ergebnisse aus allen Adsorptionsisothermen zu erzielen.
Der Anwendungsbereich dieser Gleichung im Falle der Adsorptionsisothermen unterhalb 30 °C wurde unter 3.2.5 beschrieben. Oberhalb 25 °C wurde Gl.20 zur Beschreibung des Isothermenverlaufs bis zum jeweils ersten Meßpunkt (Γ_1^{σ}/f_1) benutzt. Zur weiteren Auswertung wurde zur experimentell gefundenen Fugazität $f_{1,exp}$ mit Gl.20 der zugehörige Grenzflächenüberschuß $\Gamma_{1,ber}^{\sigma}$ berechnet. Der Filmdruck $\pi(\Gamma_{1,ber}^{\sigma})$ konnte dann unmittelbar mit Hilfe der van der Waals-Zustandsgleichung (Gl.17) in der Form

$$\pi = \frac{R \cdot T}{(\Gamma^{\sigma})^{-1} - (\Gamma_m)^{-1}} - \alpha \cdot (\Gamma^{\sigma})^2 \qquad (17b)$$

bestimmt werden. Die verwendeten optimierten Gleichungsparameter sind unter 3.2.5 angegeben. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 8 Mit Hilfe der zweidimensionalen van der Waals-Zustandsgleichung im Anfangsbereich der Adsorptionsisothermen berechnete Filmdrücke π

$t/^{o}C$	f_1/bar	$\Gamma^{\sigma}_{1,ber}$/µmol m^{-2}	$\pi(\Gamma^{\sigma}_{1,ber})$/mN m^{-1}
-10	0,219	4,76	17,39
0	0,356	4,76	18,36
10	0,457	4,56	17,32
20	0,626	4,44	17,07
25	0,756	4,44	17,49
30	1,01	4,55	19,01
40	1,01	4,12	15,91
50	1,04	3,70	13,44
60	0,970	3,10	10,47
70	0,940	2,55	8,31
90	0,930	1,73	5,55
97	1,08	1,70	5,60
98	1,08	1,67	5,50

Zum Vergleich wurden Werte des Filmdrucks berechnet, die sich unter Verwendung des van der Waals-Parameters α nach Hoory und Prausnitz[46] (vgl. Tabelle 6) und eines optimierten Parameters $\beta = 1/\Gamma_m$ (vgl. Tabelle 5) ergaben. Diese Werte liegen um einen Betrag von etwa 0,2 mN m^{-1} unter den

in dieser Arbeit ermittelten Werten.
Ein möglicher Fehler durch eine unzutreffende Extrapolation der Adsorptionsisothermen für $f \rightarrow 0$ geht in die Bestimmung des Filmdrucks π bei höheren Drücken additiv ein. Er hat also Einfluß auf den Zahlenwert von π entlang einer einzelnen Isotherme und damit möglicherweise auch auf daraus abgeleitete temperaturabhängige thermodynamische Größen. Die einheitliche Verwendung einer Zustandsgleichung sollte diesen Einfluß jedoch gering halten.

Bei größeren als den in Tabelle 8 aufgeführten Werten der Fugazität f wurde die Integration nach Gl.38d mit Hilfe eines speziellen Computerprogramms durchgeführt. An jeweils n+1 aufeinanderfolgende Meßpunkte jeder Isotherme zwischen f_j und f_{j+n} (Anpassungsintervall) wurden die Parameter des Polynoms und der Exponentialfunktion

$$\Gamma^{\sigma} = A + B \cdot \ln f + C \cdot (\ln f)^2$$

bzw.

$$\Gamma^{\sigma} = a \cdot (\ln f)^b$$

angepaßt und die jeweiligen Standardabweichungen miteinander verglichen. Die jeweils bessere Anpassungsfunktion wurde im Intervall $\left[f_{j+m}, f_{j+m+1} \right]$ zwischen je zwei Meßpunkten integriert. Falls möglich, wurde das Integrationsintervall so gewählt, daß es symmetrisch bei höheren und niedrigeren Werten f vom Anpassungsintervall überlappt wurde (d.h. n=2m+1). Das Anpassungsintervall wurde anschließend sukzessive zum nächstfolgenden Meßpunkt ver-

schoben und die Regressionsanalyse mit nachfolgender Integration fortlaufend wiederholt. Durch Summation der Teilintegrale und Einsetzen in Gl.38d ergaben sich Werte des Filmdrucks π entlang der jeweiligen Isotherme. Einsetzen der experimentellen Fugazitätswerte f in die jeweilige Anpassungsfunktion ermöglichte die Berechnung 'geglätteter' Werte des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ}.

Zur Auswertung der unterkritischen Adsorptionsisothermen nahe dem jeweiligen Sättigungsdruck P_o des Adsorptivs wurde die FHH-Gleichung (Gl.22b) benutzt, deren optimierte Parameter in Tabelle 7 angegeben sind. Das Rechenverfahren bedarf einer kurzen Erläuterung.
Die Bestimmung des Teilintegrals

$$\frac{\pi_2 - \pi_1}{RT} = \int_{f_1}^{f_2} \Gamma^{\sigma} \, d\ln f = I_{12} \qquad (55)$$

erfolgt wegen (vgl. 3.2.6)

$$\Gamma^{\sigma}(\varrho) = z_n \cdot (\varrho_o^l - \varrho) \qquad (9a)$$

durch Substitution von z_n aus Gl.22b in Gl.9a und nachfolgendes Einsetzen von Γ^{σ} in Gl.55. Es folgt demnach

$$z_n = \left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}\right)^{1/m} \cdot z_1 \cdot y^{-1/m} \qquad (22c)$$

mit $\qquad y = \ln(f_o/f)$

sowie

$$I_{12} = - z_1 \cdot \left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}\right)^{1/m} \cdot \int_{y_1}^{y_2} y^{-1/m} \, (\rho_o^l - \rho) \, dy \, . \qquad (56)$$

Zur analytischen Berechnung des Integrals I_{12} wird für die Gasdichte $\rho = \rho(y)$ in der Nähe der Sättigungsdichte des Adsorptivs das Polynom

$$\rho(y) = \rho_o^g - b \cdot y + c \cdot y^2 - d \cdot y^3 \qquad (57)$$

angesetzt. Die Sättigungsdichte ρ_o^g wurde der Literatur[17] entnommen, die Parameter b, c und d der Gl.57 wurden an Hand von Literaturdaten[17] durch Regressionsanalysen bestimmt und sind im Anhang in Tabelle A3 zusammengestellt. Einsetzen von $\rho(y)$ in Gl.56 liefert

$$I_{12} = - z_1 \left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}\right)^{1/m} \cdot \left[(\rho_o^l - \rho_o^g) \cdot \int_{y_1}^{y_2} y^{-1/m} \, dy + b \cdot \int_{y_1}^{y_2} y^{(1-1/m)} \, dy - c \cdot \int_{y_1}^{y_2} y^{(2-1/m)} \, dy + d \cdot \int_{y_1}^{y_2} y^{(3-1/m)} \, dy \right] \qquad (58)$$

sowie nach Integration und Umformung

$$- \frac{I_{12}}{z_1 \left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}\right)^{1/m}} = F(y_1) - F(y_2) \qquad (59a)$$

mit $y_1 = \ln(f_o/f_1)$ und $y_2 = \ln(f_o/f_2)$ sowie

$$F(y) = \frac{\rho_o^g - \rho_o^l}{1 - 1/m} \cdot y^{(1-1/m)} - \frac{b}{2 - 1/m} \cdot y^{(2-1/m)} +$$

$$\frac{c}{3 - 1/m} \cdot y^{(3-1/m)} - \frac{d}{4 - 1/m} \cdot y^{(4-1/m)} \quad . \qquad (59b)$$

Fortlaufende Summation der Teilintegrale I_{12} und Einsetzen in Gl.38d ermöglichte die Bestimmung des Filmdrucks π. Die Kombination von Gl.22c und 9a liefert einen Zusammenhang zwischen dem Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} und der Fugazität f, so daß zu vorgegebenen Werten f 'geglättete' Werte Γ^{σ} berechnet werden konnten.

Berechnete Werte des Filmdrucks π, die Abweichung der experimentellen von den 'geglätteten' Werten des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} sowie Angaben zur Wahl des Integrationsverfahrens sind im Anhang tabelliert.
In Abb.21 ist für die Adsorptionsisothermen des Systems Propan/Graphon die Abhängigkeit des Filmdrucks π von der Fugazität f graphisch dargestellt. Wie aufgrund der Beziehung Gl.38d zu erwarten ist, nimmt der Filmdruck bei vorgegebener Fugazität mit steigender Temperatur ab. Entlang einer Isotherme steigt π mit zunehmenden Werten f zunächst stark an. Bei etwa 40-45 mN m^{-1} durchlaufen die Kurven einen Wendepunkt und steigen mit Annäherung an den Sättigungswert f_o erneut an. Die Ergebnisse der oberhalb T_c gemessenen Isothermen sehen ähnlich aus. Dort, wo die $\Gamma^{\sigma}(P)$-Kurve (Abb.14) ein Maximum aufweist, ist ein Knick in der $\pi(f)$-

Kurve festzustellen. Bei höheren Fugazitäten ist der Filmdruck mit steigenden Werten f dann nur schwach druckabhängig.

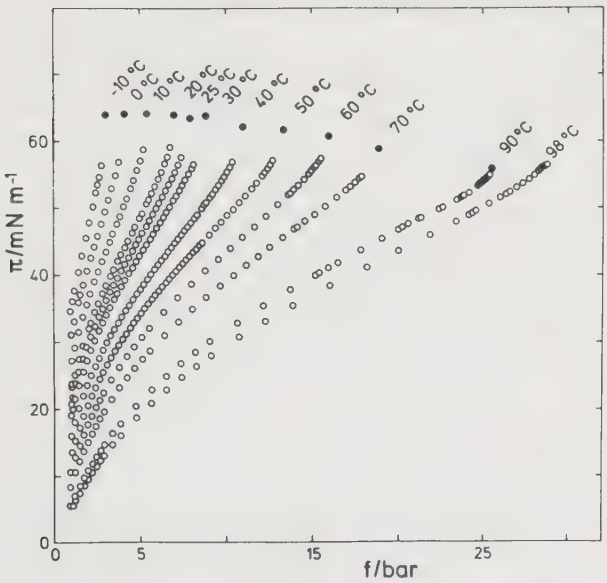


Abb.21 Filmdruck π des Systems Propan/Graphon in Abhängigkeit von der Fugazität f

Durch Extrapolation der FHH-Gleichung (Gl.22b) in Verbindung mit Gl.9a für $f \rightarrow f_o$ $(T < T_c)$ ist die Bestimmung des Sättigungswertes π_o, d.h. des Filmdrucks bei vollständiger Kondensation des Adsorptivs auf der Festkörperoberfläche, möglich. (Eine weitere Extrapolationsmethode zur Bestimmung von π_o wurde kürzlich in der Literatur[76] diskutiert.)
Hierzu wird das Integral I_{12} in Gl.55 ersetzt durch

$$\frac{\pi_o - \pi}{RT} = \int_f^{f_o} \Gamma^{\sigma} \, d\ln f = I_{10} \qquad (60)$$

An die Stelle der Beziehung Gl.59a tritt dann

$$- \frac{I_{10}}{z_1 \cdot \left(\frac{\Delta \mathcal{E}_1}{kT}\right)^{1/m}} = F\left[\ln(f_o/f)\right] . \qquad (61)$$

Setzt man Gl.61 in Gl.60 ein, erhält man

$$\pi = \pi_o - RT \cdot z_1 \cdot \left(\frac{\Delta \mathcal{E}_1}{kT}\right)^{1/m} \cdot F\left[\ln(f_o/f)\right]. \qquad (60a)$$

Abb.22 zeigt Aufragungen von π gegen $F\left[\ln(f_o/f)\right]$ für alle ausgewerteten Adsorptionsisothermen $T < T_c$. Entsprechend Gl.60a sollte sich jeweils die Steigung $\left[-RT \cdot z_1 \cdot (\Delta \mathcal{E}_1/kT)^{1/m}\right]$ und der Ordinatenabschnitt π_o ergeben. Die durch lineare Regressionsanalysen bestimmten Filmdrücke π_o sind in Tabelle 9 zusammengefaßt und in Abb.23 in Abhängigkeit von der Fugazität f dargestellt. Berechnete Werte $F\left[\ln(f_o/f)\right]$ sind in den Tabellen A8 bis A20 im Anhang aufgeführt.

Wegen des bei hohen relativen Drücken P/P_o nicht linearen Verlaufs der FHH-Auftragung (Abb.20) im Falle der 90°C-Isotherme wurde diese Isotherme sowohl im linearen Bereich bis $f/f_o = 0{,}95$ (a) als auch im annähernd linearen Bereich nahe $f/f_o = 0{,}995$ (b) ausgewertet. Abb.23 zeigt, daß der

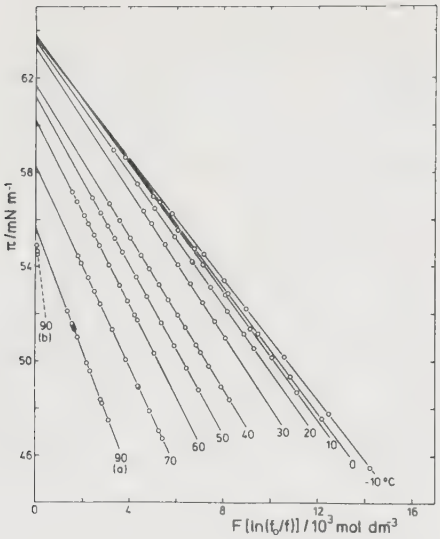


Abb.22 Auftragung zur Bestimmung des Filmdrucks π_o durch ein Extrapolationsverfahren (vgl. Text) (System Propan(g)/Graphon)

Filmdruck von einem nahezu konstanten Wert π_o bei tiefen Temperaturen mit zunehmender Temperatur (bzw. abnehmender Sättigungsdichte ρ_o^l des flüssigen Adsorptivs) stetig bis zu einem Wert $\pi_o(T_c) = \pi_c$ bei der kritischen Temperatur T_c (und damit der kritischen Dichte ρ_c des Adsorptivs) abnimmt.

Ein Vergleich mit Abb.21 zeigt, daß entlang der bei 98 °C dicht oberhalb T_c ($T-T_c$ = 1,35 K) gemessenen Adsorptionsisotherme bei Überschreiten der kritischen Dichte ρ_c des

Adsorptivs (im Bereich des flach abknickenden Teiles der $\pi(f)$-Kurve) der Filmdruck π einen Wert $\pi(T > T_c) > \pi_c$ besitzt. Demnach sollte zu erwarten sein, daß der Filmdruck (vgl. Abb.23) oberhalb des kritischen Punktes des Adsorptivs entlang einer Isotherme (für $T > T_c$ und $\varrho > \varrho_c$) wieder zunimmt und die Kurve $\pi_o(T)$ am kritischen Punkt eine Unstetigkeitsstelle besitzt.

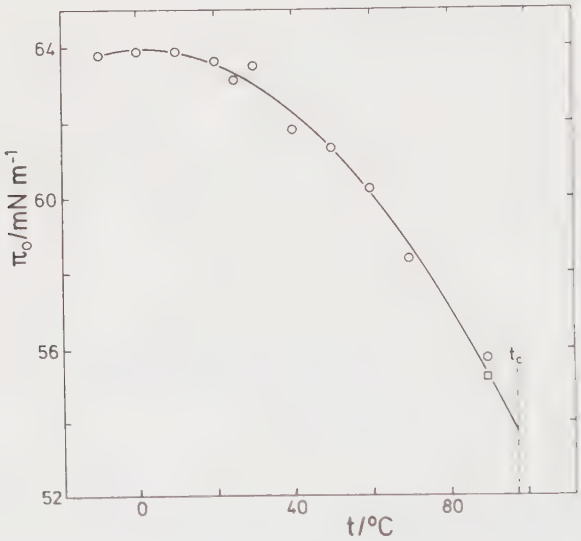


Abb.23 Temperaturabhängigkeit des Filmdrucks π_o $(T \leq T_c)$ des Systems Propan/Graphon (□ = 90 °C (b))

Andererseits wurde gefunden, daß bei vorgegebener Dichte des Adsorptivs der Grenzflächenüberschuß Γ^σ mit zunehmender Temperatur abnimmt (vgl. Abb.15). Wegen Gl.38d bedeutet dies beispielsweise, daß der Filmdruck π bei Durchlaufen

Tabelle 9 Filmdrücke π_o und daraus abgeleitete Grenzflächenspannungen sowie deren Temperaturabhängigkeit

t/ °C	ϱ_o^l/ mol dm^{-3} (c)	Zahl d. Meß-punkte	π_o/ mN m^{-1}	$\gamma_{L/G}$ / mN m^{-1} (d)	$\pi_o+\gamma_{L/G}$ / mN m^{-1}	$\frac{d(\gamma_s^*-\gamma_{S/L})}{dT}$ / mN m^{-1} K^{-1} (e)
-10	12,281	7	63,74	11,25	74,99	-0,1018
0	11,982	6	63,86	10,00	73,86	-0,1216
10	11,668	8	63,86	8,77	72,63	-0,1412
20	11,335	10	63,61	7,57	71,18	-0,1605
25	11,161	9	63,10	6,99	70,09	-0,1701
30	10,980	8	63,48	6,41	69,89	-0,1795
40	10,596	14	61,78	5,27	67,05	-0,1981
50	10,174	11	61,31	4,18	65,49	-0,2162
60	9,700	12	60,23	3,13	63,36	-0,2334
70	9,148	14	58,37	2,13	60,50	-0,2494
90(a)	7,450	12	55,72	0,40	56,12	
90(b)	7,450	4	55,21	0,40	56,61	-0,2708
T_c	4,96		(53,7)	0,00	(53,7)	

(a) u. (b) siehe Text

(c) NBS[17]

(d) API[18e]

(e) nach Gl.62 und Gl.66

des kritischen Punktes für konstante Dichte $\varrho = \varrho_c$ mit zunehmender Temperatur $T > T_c$ weiter abnimmt.

Die Temperatur- bzw. Dichteabhängigkeit des Filmdrucks π (bzw. π_o) läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:
Bei konstanter Temperatur nimmt π mit steigender Dichte ϱ^l des Adsorptivs zu. Bei konstanter Dichte des Adsorptivs sinkt π mit steigender Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit von π_o läßt sich durch das Polynom

$$\pi_o/\mathrm{mN\ m^{-1}} = A + B(t/^oC) + C(t/^oC)^2 \qquad (62)$$

beschreiben. Die optimierten Parameter A, B und C sind in Tabelle 10 angegeben. Dabei wurde für 90 ^oC der Wert von π_o nach der Extrapolationsmethode (b) (vgl. Tabelle 9) benutzt. Die resultierende Kurve ist in Abb.23 eingezeichnet. Der durch Extrapolation für T_c berechnete Filmdruck π_c hat den Wert

$$\pi_c = 53{,}7\ \mathrm{mN\ m^{-1}}\ .$$

Wird zur Regressionsanalyse die Auswertung (a) (s. Tabelle 9) der 90°C-Isotherme berücksichtigt, so ergibt sich ein um 0,5 mN m^{-1} höherer Wert von π_c.

<u>Tabelle 10</u> Optimierte Parameter der Gleichung 62

A = 63,912

B = 0,002423

C = -0,001113

Im folgenden soll versucht werden, eine mögliche Temperaturunabhängigkeit von π_o bei tiefen Temperaturen qualitativ zu erklären.

Die Potentialtheorie nach Polanyi[68,61] zur Beschreibung der Gasadsorption sagt einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Volumen V_i einer adsorbierten Schicht der Dicke z_i und dem Adsorptionspotential $\mathcal{E}_i$ im Abstand z_i von der Oberfläche in der Form

$$\mathcal{E}_i = f(V_i) \tag{63}$$

voraus. Weit unterhalb der kritischen Temperatur T_c des Adsorptivs kann in guter Näherung angenommen werden, daß die adsorbierte Schicht flüssig und inkompressibel ist. Das Potential $\mathcal{E}_i$ sollte dann (unter Vernachlässigung der Oberflächenarbeit) der Arbeit entsprechen, die bei konstanter Temperatur T zur Kompression des gasförmigen Adsorptivs der Fugazität f auf die Flüssigkeit unter der Sättigungsfugazität f_o erforderlich ist. Es folgt

$$\mathcal{E}_i = RT\cdot\ln(f_o/f) \quad \text{und} \quad V_i = m^\sigma/\varrho^l = \Gamma^\sigma\cdot A_s\cdot M/\varrho^l. \tag{64}$$

Hier ist m^σ die Überschußmasse, M die Molmasse und ϱ^l die Dichte des flüssigen Adsorptivs bei der Temperatur T. Unter den genannten Voraussetzungen gibt die durch Gl.63 bestimmte Kurve (sog. 'Charakteristische Kurve') für ein gegebenes System den Verlauf verschiedener Adsorptionsisothermen universell wieder (siehe z.B.[35,61]). Bei tiefen Temperaturen kann in erster Näherung eine konstante Dichte ϱ^l angenommen werden. Der Isothermenverlauf läßt sich dann auch durch die

Beziehung $$\Gamma^{\sigma} = F\left[RT \ln(f/f_o)\right] \qquad (65)$$

beschreiben und unabhängig von der Temperatur durch eine Kurve darstellen. Durch Vergleich mit der Gibbs-Gleichung (Gl.38d) in der Form

$$\pi_o = \int_0^{f_o} \Gamma^{\sigma} \, d\left[RT \ln(f/f_o)\right] \qquad (T=\text{const.})$$

erkennt man, daß unter diesen Bedingungen der Filmdruck π_o temperaturunabhängig sein sollte.
Infolge von Kapillarkondensation können die bei tiefen Temperaturen gefundenen Werte π_o systematisch zu hoch sein (vgl. 3.2.6).

3.3.3 Grenzflächenspannung

Der Filmdruck π ist über die Beziehung (s. Gl.41)

$$\pi = \gamma_s^* - \gamma_{SG} \qquad (41a)$$

eindeutig definiert. Er gibt an, um welchen Betrag die Grenzflächenspannung γ_{SG} der filmbedeckten Festkörperoberfläche kleiner ist als die Grenzflächenspannung γ_s^* der reinen Festkörperoberfläche im Vakuum.
An Hand vorliegender Werte des Filmdrucks π_o entlang der Sättigungslinie des Adsorptivs lassen sich einige Aussagen über Änderungen von Helmholtz-Oberflächenenergien machen.

Beim Sättigungsdampfdruck bildet sich auf der Festkörperoberfläche ein kondensierter Flüssigkeitsfilm (sog. Duplex-Film) mit je einer Grenzfläche zum Festkörper (S/L) und zum Dampf (L/G). Die entsprechenden Grenzflächenspannungen sind γ_{SL} und γ_{LG}. Für den Filmdruck π_o gilt dementsprechend

$$\pi_o = \gamma_s^* - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}).$$

Durch Umformung in

$$\gamma_s^* - \gamma_{SL} = \pi_o + \gamma_{LG}$$

erhält man eine Beziehung, die in Analogie zu Gl.41a die Änderung der Helmholtz-Oberflächenenergie des Feststoffs bei vollständiger Benetzung der Oberfläche mit flüssigem Adsorbat unter Separierung des auf die Grenzfläche L/G entfallenden Beitrages beschreibt. Die Grenzflächenspannung γ_{LG} entspricht der Oberflächenspannung des reinen flüssigen Adsorptivs.

In Systemen fest/flüssig wurde ein positiver Grenzflächenüberschuß Γ^σ gefunden (vgl. 2.2.2). Demnach ist zu erwarten, daß der Duplex-Film unmittelbar an der Festkörperoberfläche (Grenzfläche S/L) auch eine erhöhte Teilchendichte $\varrho > \varrho_o^l(T)$ besitzt. Die Energie-Differenz $(\gamma_s^* - \gamma_{SL})$ wird dann einerseits durch die Benetzung der Festkörperoberfläche mit flüssigem Adsorptiv der Sättigungsdichte $\varrho_o^l(T)$, andererseits

aber möglicherweise auch durch eine erhöhte Teilchendichte des Adsorbats nahe der Grenzfläche fest/flüssig in Folge des Adsorptionspotentials hervorgerufen.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung γ_{LG} von reinem Propan unter Sättigungsdruck wurde durch Anpassen (Minimierung der Fehlerquadratsumme) der Parameter der Gleichung

$$\gamma_{LG}/\mathrm{mN\ m^{-1}} = k\cdot(T_c - T)^b \qquad (66)$$

an Literaturdaten[18e] im Temperaturbereich von -130 bis -40 °C bestimmt. Gl.66 gibt die Literaturwerte mit einer Genauigkeit von besser als ± 0,1 mN m^{-1} wieder. Die optimierten Parameter sind

$$k = 4{,}1754\cdot 10^{-2}$$

und $$b = 1{,}19854 \quad .$$

Die nachfolgende Anwendung von Gl.66 sollte jedoch kritisch betrachtet werden. Einerseits liegen die verwendeten Literaturwerte bei -50 °C um etwa 20% über jenen, die von Katz und Saltman[70] bestimmt wurden. Andererseits ist eine Extrapolation über einen weiten Temperaturbereich erforderlich, um die gewünschten Werte γ_{LG} zu erhalten.

Durch Kombination von Gl.62 mit Gl.66 erhält man die Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks (γ_s^* - γ_{SL}) (vgl. Tabelle 9). In Abb.24 ist die Größe (π_o + γ_{LG}) in Abhängigkeit von der Sättigungsdichte ρ_o^l des flüssigen Adsorptivs im Temperaturbereich von -10 bis 90 °C aufgetragen. Der lineare Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Größen kann

als Indiz dafür gewertet werden, daß unter Sättigungsbedingungen die adsorbierte Schicht als ein wohldefinierter Bereich homogener Dichte ($\approx \varrho_o^l(T)$) charakterisiert werden kann. Ein Abweichen des Punktes bei 90 °C deutet darauf hin, daß dies bei hohen Temperaturen ($T \rightarrow T_c$) nicht mehr der Fall ist. Ferner muß angenommen werden, daß der Beitrag einer erhöhten Teilchendichte des Adsorbats unmittelbar an der Festkörperoberfläche (vgl. Abb.1) zur Verringerung der Grenzflächenspannung dieser Festkörperoberfläche unter Sättigungsbedingungen temperaturunabhängig, vernachlässigbar gering oder gleich Null ist.

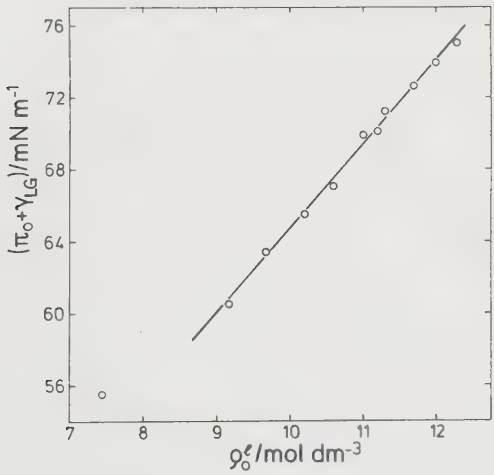


Abb.24 Dichteabhängigkeit des Ausdrucks (π_o + γ_{LG}) = (γ_s^* - γ_{SL})

3.3.4 Zweidimensionaler Kompressibilitätsfaktor

Mit Hilfe der zweidimensionalen van der Waals-Zustandsgleichung (Gl.17) läßt sich ein 2d-Kompressibilitätsfaktor

$$Z_{2d} = \frac{\pi \cdot \omega}{RT} = 1 + B_{2d}(T)\pi + \cdots$$

mit $\omega = 1/\Gamma^{\sigma}$ definieren. Abb.25 zeigt für einige Isothermen des Systems Propan/Graphon eine Auftragung von Z_{2d} in Abhängigkeit vom Filmdruck π.

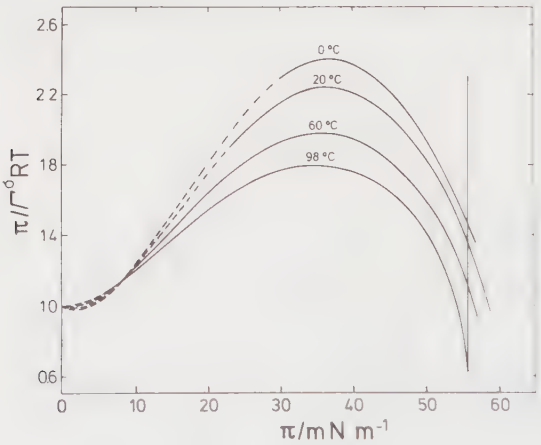


Abb.25 2d-Kompressibilitätsfaktor als Funktion des Filmdrucks π des Systems Propan/Graphon für einige Temperaturen

——— Experimenteller Meßbereich

------ Extrapolation mit Hilfe der v.d.W.-Gleichung

-·-·-· Extrapolation mit Hilfe von Anpassungsfunktionen

Z_{2d} wurde aus dem geglätteten Verlauf des Grenzflächenüberschusses (vgl. 3.3.2) $\Gamma^{\sigma}(f)$ und den zugehörigen Werten des Filmdrucks π (vgl. Gl.38d) berechnet. Die Auftragungen von Z_{2d} als Funktion von π (durchgezogene Kurven in Abb.25) weisen übereinstimmend bei einem Filmdruck π von etwa 40-50 mN m^{-1}, wo in der Darstellung $\pi(f)$ (Abb.21) Wendepunkte auftreten, ein Maximum auf. Die entlang der überkritischen Isotherme außerordentlich starke, nahezu lineare Zunahme von Z_{2d} bei hohen Filmdrücken π spiegelt die Tatsache wider, daß die Überschußgröße Γ^{σ} ein Maximum durchläuft (vgl. Abb.14) und π nur schwach druckabhängig wird.

Im Bereich $\pi > 20$ mN m^{-1} findet Mehrschichtadsorption statt. Da die verwendete v.d.W.-Zustandsgleichung nur zweidimensionale Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt, ist eine Diskussion der Größe Z_{2d} nur im Monoschichtbereich physikalisch sinnvoll. Für kleine Bedeckungsgrade wurden Extrapolationswerte Z_{2d} mit Gl.17b und Gl.20 berechnet (strichlierte Linien) bzw. interpoliert (vgl. Abb.25).
Der Anfangsverlauf von $Z_{2d}(\pi)$ entspricht im Falle der Isothermen bei 0, 20 und 60 °C qualitativ jenem, wie er von der dreidimensionalen v.d.W.-Zustandsgleichung für Temperaturen unterhalb der Boyle-Temperatur vorhergesagt wird. Entsprechend sollte die vierte Meßtemperatur (98 °C) oberhalb der 2d-Boyle-Temperatur liegen. Die Berechnung der Boyle-Temperatur an Hand der optimierten v.d.W.-Parameter (Tabelle 6) dieser Arbeit ergibt

$$T_{B,2d} \approx \alpha/R\beta = 80{,}5\ ^{\circ}C\ .$$

Unterhalb $T_{B,2d}$ ist der zweidimensionale 2. Virialkoeffizient $B_{2d}(T)$ negativ, oberhalb $T_{B,2d}$ hingegen (vermutlich auf Grund zunehmender Adsorbat-Adsorbat-Abstoßungskräfte) positiv. Aus den von Hoory und Prausnitz[46] angegebenen Werten der Parameter α und β ergibt sich für das System Propan/(graphitierter Kohlenstoff P-33) eine 2d-Boyle-Temperatur $T_{B,2d} = 149{,}6\ ^{o}C$.

Auf die Bestimmung der Koeffizienten in obigem Virialansatz für Z_{2d} an Hand vorliegender Meßwerte für $P > 1$ bar wurde verzichtet, jedoch ist der zweidimensionale 2. Virialkoeffizient

$$B_{2d}(T) = \lim_{\pi \to 0} \left(\frac{\partial Z_{2d}}{\partial \pi} \right)_T$$

über die bekannte Beziehung $B_{2d} \approx \beta - (\alpha/RT)$ mit den v.d.W.-Parametern verknüpft.

In Ergänzung zu Kapitel 3.3.2 veranschaulicht Abb.25, wie groß für einzelne Isothermen der Beitrag der Adsorption bis zum Druck $P = 1$ bar (Beginn der durchgezogenen Kurven) zum Filmdruck π ist. Bezogen auf den Sättigungswert π_o beträgt dieser Anteil bei 60 ^{o}C etwa 17%, bei 0 ^{o}C jedoch 49%. Diese Tatsache unterstreicht erneut die Bedeutung, die bei tiefen Temperaturen der Extrapolation von Adsorptionsisothermen für $P \to 0$ zur Filmdruckberechnung zukommt.

3.3.5 Adsorptionsenthalpien

Bei Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes (Gl.16) zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens des Systems Propan/Graphon im Bereich sehr kleiner Gasdrücke kann mit Hilfe der Hill-de Boer-Isothermengleichung (Gl.20) die isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ für den Grenzflächenüberschuß $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$ über die Beziehung

$$\Delta_a H^{\sigma}_{i,o} = \lim_{\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0} \Delta_a H^{\sigma}_{i} = R \cdot \frac{d\ln K}{d(1/T)}$$

$$(K' = K^{-1} = \text{Henry-Konstante})$$

berechnet werden. Wie bereits erwähnt wurde, sind die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen im Fall von n-Alkanen nichtspezifisch. Infolgedessen nimmt die Adsorptionsenthalpie für sehr kleine Gasdrücke mit steigendem Bedeckungsgrad Θ langsam und linear ab. Dies erlaubt eine verläßliche Extrapolation für $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$ [50,71]. Für den Fall $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o} \neq f(T)$ läßt sich die obige Gleichung integrieren. Abb.26 zeigt eine Auftragung von lnK gegen 1/T. Die in dieser Arbeit bestimmten Konstanten K zwischen 50 und 90 °C wurden Tabelle 5 entnommen. Es ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $(\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}/R)$ (durchgezogene Linie). Man erkennt die gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit von K zwischen den bei tieferen Temperaturen gefundenen Werten von Hoory und Prausnitz[46] und denen dieser Arbeit.

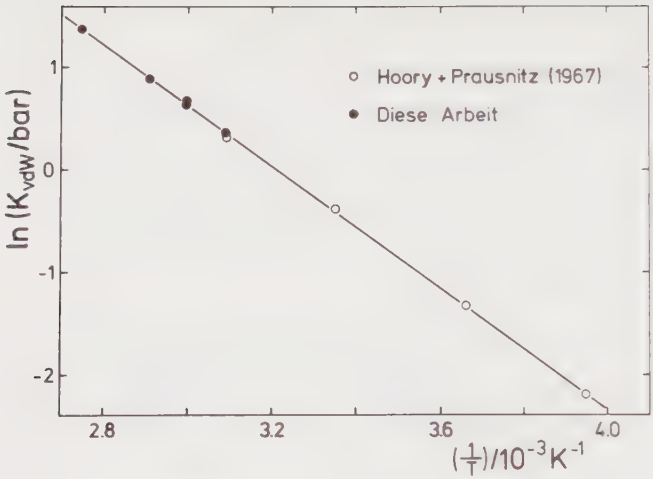


Abb.26 Auftragung der Konstante K als Funktion von 1/T zur Bestimmung der isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$

In Tabelle 11 wird der hier gefundene Wert von $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ mit Werten der Literatur verglichen, die mit Hilfe statischer Methoden bzw. über gaschromatographische Adsorptionsmessungen bestimmt wurden.

Die für $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$ bestimmte Größe $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ ist charakteristisch für die (alleinige) Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Kalashnikova et al.[73] fanden für die n-Alkane C_1 bis C_6 eine lineare Abnahme von $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome. Sie geben ein Adsorptionsenthalpie-Inkrement von (5,73 ± 0,08) kJ mol^{-1} pro CH_2-Gruppe an. Ross et al.[72] berechnen einen Wert von 6,3 kJ mol^{-1}. Diese Ergebnisse können als Indiz für eine Anordnung adsorbierter

Tabelle 11 Isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ für die Adsorption von Propan an graphitierten Rußen für den Grenzfall $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$

$-\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$/kJ mol^{-1}	Adsorbens	Methode	Autor
24,84	Graphon	statisch	diese Arbeit
24,58	Sterling FT-G	statisch	Hoory u. Prausnitz[46]
27,2	P-33	statisch	Ross et al.[72]
26,3	P-33	GC	Ross et al.[72]
25,73	Sterling FT-G (H_2-behandelt)	GC	Corsia u. Samperi[65]
24,84	Sterling MT-3100 (D4)	GC	Kalashnikova et al.[73]

kurzkettiger n-Alkan-Moleküle parallel zur Festkörperoberfläche gewertet werden (vgl. 3.2.4).

Aufgrund der unterschiedlichen molaren Wärmekapazität des Adsorptivs in der Gasphase und im adsorbierten Zustand kann die Annahme, daß $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ keine Funktion der Temperatur ist, nur näherungsweise gelten. Direkte Messungen der Wärmekapazität einiger Systeme haben gezeigt[60], daß der Wert der Adsorptionsenthalpie allgemein mit steigender Temperatur zunimmt. Innerhalb eines Temperaturintervalls von 100 K ist eine Änderung des Wertes $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ um 5-10% zu erwarten[60]. Dies erklärt z.B. die geringfügige Differenz zwischen den meist nahe Raumtemperatur kalorimetrisch bestimmten Werten und den bei gewöhnlich höheren Temperaturen gaschromatographisch bestimmten Werten von $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$.

Die isostere Adsorptionsenthalpie bei Grenzflächenüberschüssen $\Gamma^{\sigma} > 0$ wurde mit Hilfe von Gl.52b berechnet. Unter der Annahme, daß $\Delta_a H_i^{\sigma}$ temperaturunabhängig und die gegenseitige Löslichkeit von Adsorbens und Adsorptiv vernachlässigbar ist, sollte die Auftragung lnf (1/T) bei konstantem Grenzflächenüberschuß Γ^{σ} eine Gerade mit der Steigung ($\Delta_a H_i^{\sigma}/R$) ergeben.

Im Anfangsbereich jeder Isotherme wurden hierzu die Fugazitäten f zu vorgegebenen Werten Γ^{σ} durch Extrapolation mit Hilfe der Isothermengleichung 20 bestimmt. Bei höheren Drücken wurde die entsprechende Glättungsfunktion Γ^{σ}(lnf) bzw. die FHH-Gleichung (Gl.22b) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb.27 dargestellt.
Die Auftragung läßt erkennen, daß obige Voraussetzungen im Temperaturbereich von -10 °C bis 98 °C bei Werten des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ} von 1 - 20 µmol m^{-2} recht gut erfüllt sind. Bei Werten von Γ^{σ}, die der Ausbildung einer kompletten Monoschicht entsprechen ($\Gamma^{\sigma} \approx 4{,}5$ µmol m^{-2}), ist die Korrelation der Punkte mit den berechneten Ausgleichsgeraden geringfügig schlechter als im übrigen Meßbereich. Dies ist möglicherweise auf den besonders ausgeprägten linearen Verlauf der Γ^{σ}(f)-Isothermen (vom Typ II der Brunauer-Klassifikation) im Bereich der Monoschichtbelegung zurückzuführen.
Der bis 98 °C lineare Verlauf der Auftragung lnf (1/T) macht deutlich, daß keine wesentlichen energetischen Unterschiede in den intermolekularen Wechselwirkungen bei der

Adsorption unterhalb und dicht oberhalb der kritischen Temperatur T_c bestehen.

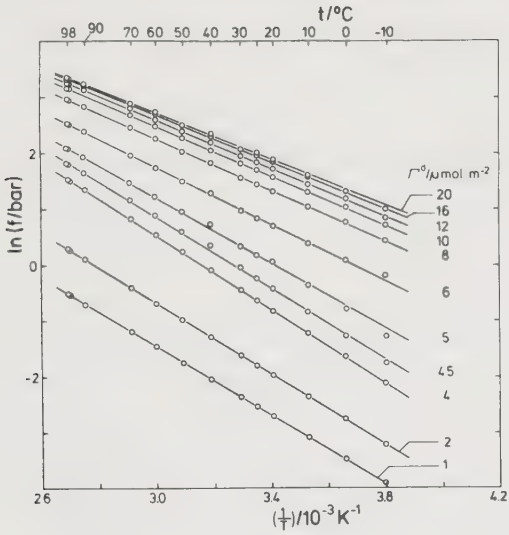


Abb.27 Auftragung zur Bestimmung der isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ bei verschiedenen Werten des Grenzflächenüberschusses Γ^σ

Die durch lineare Regressionsanalyse ermittelten Werte der isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ sind in Tabelle A4 im Anhang aufgeführt. In Abb.28 ist $\Delta_a H_i^\sigma$ in Abhängigkeit vom Grenzflächenüberschuß Γ^σ dargestellt. Der Anfangsanstieg der Auftragung wurde mit Hilfe der zur Extrapolation $\Gamma^\sigma \rightarrow 0$ verwendeten Hill-de Boer-Isothermengleichung berechnet. Mit zunehmendem Grenzflächenüberschuß durchläuft $(-\Delta_a H_i^\sigma)$ dicht unterhalb eines Wertes Γ^σ, der der BET-Monoschichtkapazität entspricht, ein scharf ausgeprägtes Maximum. Daraufhin

nimmt der Betrag der isosteren Adsorptionsenthalpie stark ab und scheint mit zunehmender Mehrschichtbildung einen konstanten Wert, vergleichbar dem der Kondensationsenthalpie ΔH_m^{gl} des Adsorptivs, anzunehmen.

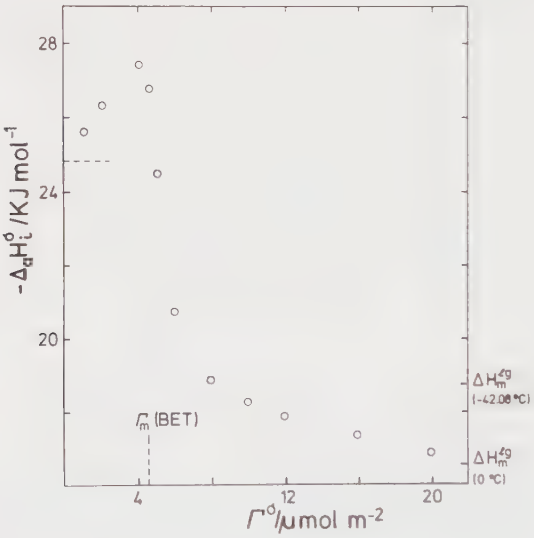


Abb.28 Isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ in Abhängigkeit vom Grenzflächenüberschuß Γ^σ (System Propan/Graphon) (ΔH_m^{lg} = Verdampfungsenthalpie, Γ_m = BET-Monoschichtkapazität (vgl. 3.2.4), ----- entspricht ($-\Delta_a H_{i,o}^\sigma$))

Die mit der Ausbildung einer monomolekularen adsorbierten Schicht auf einer homogenen Festkörperoberfläche verknüpfte Abnahme von $\Delta_a H_i^\sigma$ ist vornehmlich auf wachsende laterale Anziehungskräfte zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen zurückzuführen[36,50]. Ein steiler Anstieg der Kurve (Abb.28)

deutet auf eine geringe Energiebarriere für die Translation von Adsorbatmolekülen auf der Oberfläche hin[23]. Taylor und Atkins[45] fanden mit Hilfe einer gravimetrischen Meßmethode bei der Adsorption von Propan an Graphon im Meßbereich Θ = 0,05-0,55 einen linearen Abfall von $\Delta_a H_i^\sigma$. An Spheron 6, einem aktiven Ruß mit geringer Oberflächen-Homogenität (a_s = 106 m^2 g^{-1}, Ausgangsmaterial zur Herstellung von Graphon) wurde hingegen zunächst ein starker Anstieg von $\Delta_a H_i^\sigma$ beobachtet, der auf eine lokalisierte Adsorption zurückgeführt wurde[45].

Das in dieser Arbeit verwendete zweidimensionale van der Waals-Modell sagt eine lineare Abnahme der isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ bis zu einem Bedeckungsgrad Θ = 1 entsprechend der Beziehung[64]

$$(\Delta_a H_{i,o}^\sigma - \Delta_a H_i^\sigma) = (2\alpha/\beta)\cdot\Theta$$

voraus. Demzufolge nimmt die isostere Adsorptionsenthalpie vom Bedeckungsgrad Θ = 0 bis Θ = 1 um 5,9 kJ mol^{-1} (vgl. Tabelle 6) ab. Der Wert (- $\Delta_a H_{i,o}^\sigma$) wurde in Abb.28 durch eine horizontale strichlierte Linie angedeutet.

Deutlich ausgeprägte Minima in $\Delta_a H_i^\sigma$ als Funktion von Θ wurden u.a. bereits bei der Adsorption von n-Butan auf Graphon[56] und einem anderen graphitierten Ruß[54], Äthan auf graphitiertem Ruß[43], Äthylenchlorid auf Graphon[40] und langkettigen n-Alkanen auf Graphon[34] gefunden (vgl. auch[22]). Berechnungen[13] zeigen, daß die Änderung der Potentialenergie

durch laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in dichtgepackten Monoschichten polarer und unpolarer Moleküle auf Graphitoberflächen etwa der Differenz ($\Delta_a H^\sigma_{i,o}$ - $\Delta_a H^\sigma_{i,min}$) zwischen der isosteren Adsorptionsenthalpie für $\Gamma^\sigma \rightarrow 0$ und dem minimalen Wert von $\Delta_a H^\sigma_i$ (Abb.28) entspricht. Wenn das v.d.W.-Modell zutrifft, sollte diese Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungsenergie gerade den Wert $2\alpha/\beta$ besitzen. Ein Vergleich mit Abb.28 zeigt, daß experimentell ein geringerer Wert gefunden wird. Mooi et al.[43] weisen jedoch darauf hin, daß die Anwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung im Bereich der Monoschichtbelegung fragwürdig ist für den Fall, daß bereits Mehrschichtadsorption einsetzt, bevor sich eine vollständige monomolekulare Schicht ausgebildet hat. Ein solches Verhalten ist gerade bei hohen Temperaturen zu erwarten. Der Effekt einer Abnahme von $\Delta_a H^\sigma_i$ in Folge intermolekularer Anziehung würde in diesem Fall zumindest teilweise überdeckt durch eine Zunahme von $\Delta_a H^\sigma_i$ bei Mehrschichtadsorption[22]. Es scheint jedoch erwiesen zu sein, daß sich $\Delta_a H^\sigma_i$ nahe $\Theta = 1$ immer dann stark ändert (vgl. Abb.28), wenn sich die beiden Vorgänge a) Vervollständigung einer monomolekularen adsorbierten Schicht und b) Beginn der Mehrschichtadsorption nicht wesentlich überlappen[22].
Der Einfluß der Wahl des Temperaturintervalls zur Bestimmung von $\Delta_a H^\sigma_i$ (s. Abb.27) wird am Beispiel $\Gamma^\sigma = 8\ \mu mol\ m^{-2}$ in Tabelle A4 im Anhang verdeutlicht.

Eine Diskussion isosterer Adsorptionsenthalpien $\Delta_a H^\sigma_i(\Gamma^\sigma)$ ist sinnvoll bei der Adsorption von Gasen für Temperaturen

$T < T_c$. Die Interpretation von $\Delta_a H_i^\sigma$ an Hand überkritischer (Überschuß-) Isothermen kann bei hohen Werten der Gasdichte jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis führen, da die Überschußgröße Γ^σ ein Maximum durchläuft.

Die molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma(\pi)$ beschreibt die durch Adsorption hervorgerufenen energetischen Änderungen des Systems bei konstantem Filmdruck π.
Dieser Zustand ist entsprechend Gl.41 eindeutig definiert.
Abb.29 zeigt Auftragungen von lnf gegen 1/T für ausgewählte Werte des Filmdrucks π. Unter der Annahme, daß $\Delta_a H_m^\sigma$ temperaturunabhängig und die gegenseitige Löslichkeit von Adsorbens und Adsorptiv vernachlässigbar ist sowie die Oberfläche des Adsorbens sich repräsentativ durch die Angabe einer spezifischen Oberfläche a_s charakterisieren läßt, sollten die jeweiligen Steigungen entsprechend Gl.44b den Wert $(\Delta_a H_m^\sigma/R)$ besitzen.

Die Berechnung der Fugazität f zu einem vorgegebenen Wert des Filmdrucks $\pi_1 \leq \pi \leq \pi_2$ erfolgte durch Interpolation zwischen jeweils im Anhang tabellierten Werten π_1 und π_2 mit den unter 3.3.2 aufgeführten Anpassungsfunktionen. Die Auswertung jeder der 13 Isothermen wurde für Filmdrücke zwischen 2 und 55 mN m^{-1} durchgeführt. In Tabelle A5 des Anhangs sind die durch lineare Regressionsanalysen bestimmten Werte $\Delta_a H_m^\sigma(\pi)$ zusammengestellt.
Abb.30 gibt die Abhängigkeit der molaren integralen Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma$ vom Filmdruck π wieder. Ein qualita-

tiver Vergleich mit Abb.28 zeigt, daß erwartungsgemäß die integrale Adsorptionsenthalpie eine ähnliche Abhängigkeit von π wie die isostere Adsorptionsenthalpie von Γ^{σ} aufweist. Das auftretende Minimum und die Zunahme von $\Delta_a H_m^{\sigma}$ mit zunehmendem Bedeckungsgrad ist jedoch weniger stark ausgeprägt, da der Wert der integralen Adsorptionsenthalpie unempfindlicher gegenüber Änderungen in den intermolekularen Wechselwirkungen ist.

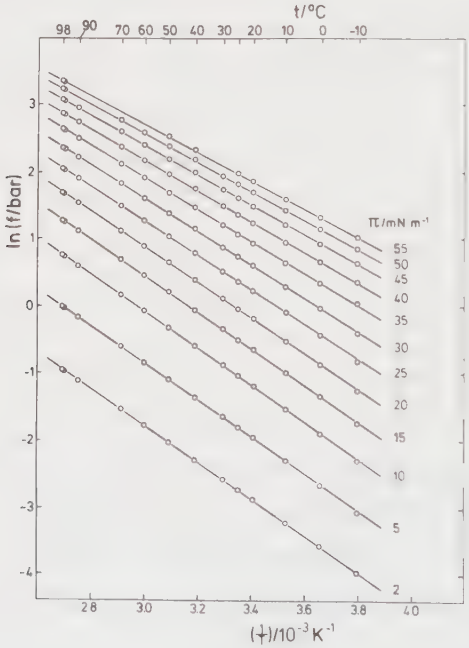


Abb.29 Auftragung zur Bestimmung der molaren integralen Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^{\sigma}$ bei verschiedenen Werten des Filmdrucks π

Die molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{m,o}$ für den Grenzfall $\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0$ ist mit der entsprechenden isosteren Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{i,o}$ über die Beziehung[64]

$$\Delta_a H^{\sigma}_{m,o} = \lim_{\Gamma^{\sigma} \rightarrow 0} \Delta_a H^{\sigma}_{m} = \Delta_a H^{\sigma}_{i,o} + RT$$

verknüpft. Setzt man für RT einen mittleren Wert von 2,69 kJ mol^{-1} ein, so erhält man $\Delta_a H^{\sigma}_{m,o} = -22{,}1$ kJ mol^{-1}.

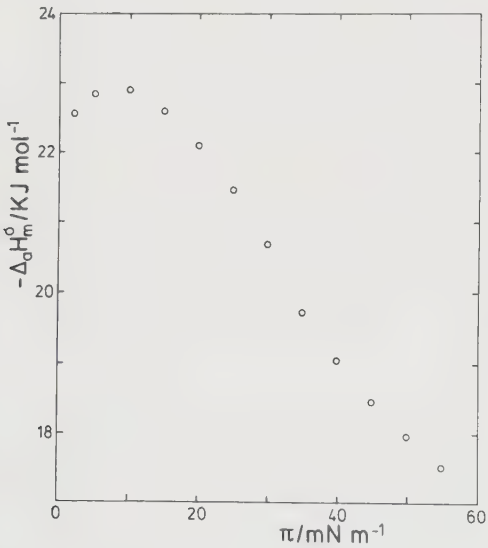


Abb.30 Molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H^{\sigma}_{m}$ in Abhängigkeit vom Filmdruck π (System Propan/Graphon)

Einem Filmdruck von etwa 20 mN m^{-1} entspricht die Ausbildung einer kompletten Monoschicht auf der Graphitoberfläche. Das

Minimum der $\Delta_a H_m^\sigma(\pi)$-Kurve tritt deutlich unterhalb dieses Wertes auf. Es sind jedoch ergänzende Messungen bei geringem Bedeckungsgrad erforderlich, um zu klären, ob dies auf bereits einsetzende Mehrschichtadsorption zurückzuführen ist.

3.3.6 Bewertung der Ergebnisse

Die thermodynamische Auswertung der Meßergebnisse zur Physisorption von Propan an Graphon vermittelte einen Überblick über das Adsorptionsverhalten des untersuchten Systems im Temperaturbereich von -10 °C (30 K oberhalb der normalen Siedetemperatur) bis dicht oberhalb der kritischen Temperatur T_c des Adsorptivs.
Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit vorliegenden Literaturwerten ergibt eine gute Übereinstimmung, in anderen Fällen entspricht das hier gefundene Verhalten dem ähnlicher Systeme.
Bei der quantitativen Analyse der vorliegenden Resultate sollte jedoch beachtet werden, daß die zur Untersuchung der Gasadsorption benutzte Meßanordnung eine vollständige Bestimmung der Adsorptionsisothermen bis zu sehr kleinen Drücken nicht zuließ, sondern nur für Drücke $P > 1$ bar (vgl. 3.1.2) ausgelegt war. Eine hierdurch notwendige Extrapolation der Adsorptionsisothermen bis zum Bedeckungsgrad $\Theta = 0$ (vgl. 3.2.5) hat, wie ausführlich diskutiert wurde, besonderen Einfluß auf die Bestimmung des Filmdrucks π (vgl. 3.3.2) und der hieraus abgeleiteten Größen wie Grenzflächen-

spannungen, Kompressibilitätsfaktoren sowie Adsorptionsenthalpien und -entropien.

Die Interpretation dieser Ergebnisse erfolgte unter der Voraussetzung, daß a) sich die adsorbierte Phase im Temperaturmeßbereich mit Hilfe der zweidimensionalen van der Waals-Zustandsgleichung beschreiben läßt, b) diese Zustandsgleichung bei tieferen Temperaturen auch dicht unterhalb Monoschichtbelegung Gültigkeit besitzt und c) die van der Waals-Parameter α und β innerhalb des Meßbereichs als temperaturunabhängig angesehen werden können.

Eine inkorrekte Extrapolation der Isothermen gegen P=0 bewirkt in der Bestimmung von π einen additiven Fehler, der sich jedoch mit steigender Temperatur weniger stark auswirkt.

Weitere Adsorptionsmessungen am hier untersuchten System unterhalb von 1 bar sind erforderlich, um die Konsistenz der Rechnungen zu überprüfen.

Literaturverzeichnis

1. D.H. Everett, Pure Appl. Chem. 31, 579 (1972)

2. A.W. Adamson, 'Physical Chemistry of Surfaces', Wiley, New York, 1976

3. Colloid Science, Vol.1, Spec. Period. Reports, The Chemical Society, London, 1973
   a) K.S.W. Sing in 3.

4. A.V. Kiselev, Disc. Faraday Soc. 40, 205 (1965)

5. R.M. Barrer, J. Colloid Interface Sci. 21, 415 (1966)

6. Ch. Gachet, Y. Trambouze, J. Chim. physique 67, 380 (1970)

7. J. Specovius, Dissertation, Bochum, 1978

8. G.H. Findenegg, J. Colloid Interface Sci. 35, 249 (1971)

9. G.H. Findenegg, J.C.S. Faraday Trans.I 68, 1799 (1972)

10. G.H. Findenegg, J.C.S. Faraday Trans.I 69, 1069 (1973)

11. L.A. Rowley, D. Nicholson, N.G. Parsonage, Molecular Physics 31, 365 (1976)

12. L.A. Rowley, D. Nicholson, N.G. Parsonage, Molecular Physics 31, 389 (1976)

13. N.N. Avgul, A.V. Kiselev, Chem. Phys. and Carbon 6, 1 (1970)

14. W.A. Steele, 'The Interaction of Gases with Solid Surfaces', Pergamon, Oxford, 1974
    und in 'The Solid-Gas Interface', Vol.1, Ed. E.A. Flood, Dekker, New York, 1966

15. F.M. Kuni, A.I. Rusanov, Russ. J. Phys. Chem. 42, 443, 621 (1968)

16. R. Löring, Diplomarbeit, Bochum, 1976

17. R.D. Goodwin, 'Provisional Thermodynamic Functions of Propane from 85 to 700 K at Pressures to 700 bar', Nat. Bur. Stand., Boulder, Colorado (U.S.A.), NBSIR 77-860, Juli 1977

18. 'Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds', American Petroleum Institute Research Project 44, Texas A&M University, College Station, Texas (U.S.A.)
a) Table 23-2-(1.101)-i, 30. April 1969
b) 23-2-(1.101)-kb, A. Kreglewski, 30. Juni 1974
c) 23-2-(1.101)-d, 30. Juni 1973
d) 23-2-(1.2003)-ja, 31. Okt. 1971
e) 20e, Carnegie Press, Pittsburgh, Pensylvania (U.S.A.), 31. Okt. 1955

19. A.I. Medalia, D. Rivin in 'Characterisation of Powder Surfaces', Ed. G.D. Parfitt und K.S.W. Sing, Academic Press, London, 1976

20. 'Was ist Ruß?', Schriftenreihe der Degussa, Frankfurt, R 17-5-2-1074 Vol.

21. K. Ebbinghaus, Staatsexamensarbeit, Bochum, 1977

22. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, 'Adsorption, Surface Area and Porosity', Academic Press, London, 1967

23. D. Graham, J. Phys. Chem. 61, 1310 (1957)

24. F.A. Putnam, T. Fort, Jr., J. Phys. Chem. 79, 459 (1975)

25. W.D. Schaeffer, W.R. Smith, M.H. Polley, Ind. Eng. Chem. 45, 1721 (1954)

26. R. Hahn, K. Schäfer, B. Schramm, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 287 (1974)

27. K. Strein, R.N. Lichtenthaler, B. Schramm, Kl. Schäfer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 1308 (1971)

28. 'Experimental Thermodynamics', Vol.2, Ed. B. Le Neindre, B. Vodar (IUPAC), Butterworths, London, 1975
a) L.A. Guildner, J. Terrien in 28.
b) J.M.H. Levelt-Sengers in 28.

29. z.B. G. Jordan-Engeln, F. Reutter, 'Numerische Mathematik für Ingenieure', BI Hochschultaschenbuch Bd. 104 (1977)

30. A.W. Francis, Ind. Eng. Chem. 49, 1779 (1957)

31. Private Mitteilung (1979)
vgl. auch Ref. 28b und 32

32. M.A. Weinberger, W.G. Schneider, Canad. J. Chem. 30, 422 (1952)

33. V.L. Kuz'min, F.M. Kuni, A.I. Rusanov, Russ. J. Phys. Chem. 46, 1032 (1972)

34. J.H. Clint, J.C.S. Faraday Trans. I 68, 2239 (1972)

35. S. Brunauer, 'The Adsorption of Gases and Vapours', Oxford University Press, 1944

36. K.S.W. Sing in 'Characterisation of Powder Surfaces', vgl. Ref. 19

37. P.H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 59, 1553 (1937)

38. A.M.J.F. Michels, P.G. Menon, C.A. Ten Seldam, Recueil Trav. chim. 80, 483 (1961)

P.G. Menon, Chem. Reviews 68, 277 (1968)

39. Y. Hori, R. Kobayashi, J. Chem. Phys. 54, 1226 (1971), Ind. Eng. Chem. Fundam. 12, 26 (1973)

40. C. Pierce, N.R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 75, 846 (1953)

41. C. Pierce, J. Phys. Chem. 72, 3673 (1968)

42. J.D. Carruthers, D.A. Payne, K.S.W. Sing, L.J. Stryker, J. Colloid Interface Sci. 36, 205 (1971)

43. J. Mooi, C. Pierce, R.N. Smith, J. Phys. Chem. 57, 657 (1953)

44. A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci. 23, 577 (1967)

45. G.L. Taylor, J.H. Atkins, J. Phys. Chem. 70, 1678 (1966)

46. S.E. Hoory, J.M. Prausnitz, Trans. Faraday Soc. 63, 455 (1967)

47. L. Battezzati, C. Pisani, F. Rica, J.C.S. Faraday Trans. II 71, 1629 (1975)

48. T.L. Hill, P.H. Emmett, L.G. Joyner, J. Am. Chem. Soc. 73, 5102 (1951)

49. J.P. Hobson, R.A. Armstrong, J. Phys. Chem. 67, 2000 (1963)

50. W.A. Steele, Adv. Colloid Interface Sci. 1, 3 (1967)

51. A.V. Kiselev, J. Chromatog. 49, 84 (1970)

52. S. Ross, J.P. Olivier, 'On Physical Adsorption', Wiley, New York, 1964

53. J.H. de Boer, 'The Dynamical Character of Adsorption', Clarendon Press, Oxford, 1953, S.170

54. J.W. Ross, R.J. Good, J. Phys. Chem. 60, 1167 (1956)

55. J.C.P. Broekhoff, R.H. van Dongen in 'Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts', Ed. B.G. Linsen, Academic Press, London, 1970, S.63

56. R.A. Beebe, G.L. Kington, M.H. Polley, W.R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 72, 40 (1950)

57. T.L. Hill, Adv. Catalysis 4, 211 (1952)

58. D. Lando, L.J. Slutsky, J. Chem. Phys. 52, 1510 (1970)

59. W.H. Wade, J.H. Whalen, J. Phys. Chem. 72, 2898 (1968)

60. G.I. Berezin, A.V. Kiselev, V.A. Sinitsyn, Russ. J. Phys. Chem. 44, 408 (1970)

61. R. Aveyard, D.A. Haydon, 'An Introduction to the Principles of Surface Chemistry', Cambridge, 1973

62. G.D. Halsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. 73, 2693 (1951)

63. A.C. Zettlemoyer, J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)

64. R.A. Pierotti, H.E. Thomas in 'Surface and Colloid Science', Vol.4, Ed. E. Matijević, Wiley-Interscience, New York, 1971

65. A. Di Corsia, R. Samperi, J. Phys. Chem. 77, 1301 (1973)

66. V. Ponec, Z. Knor, S. Černý, 'Adsorption on Solids', Butterworths, London, 1974

67. R.E. Johnson, J. Phys. Chem. 63, 1655 (1959)

68. M. Polanyi, Verh. ditsch. phys. Ges. 16, 1012 (1914), vgl. Ref. 61

69. J.J. Jasper, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 841 (1972)

70. D.L. Katz, W. Saltman, Ind. Eng. Chem. 31, 91 (1939), s. auch Ref. 69

71. A.A. Isirikyan, A.V. Kiselev, J. Phys. Chem. 65, 601 (1961), 66, 210 (1962)

72. R. Ross, J.K. Saelens, J.P. Olivier, J. Phys. Chem. 66, 696 (1962)

73. E.V. Kalashnikova, A.V. Kiselev, R.S. Petrova, K.D. Shcherbakova, Chromatographia 4, 495 (1971)

74. G.H. Findenegg, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 1281 (1974)

75. 'Handbook of Chemistry and Physics', 52nd ed., The Chem. Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972

76. D.H. Everett, R.T. Podoll in Colloid Science, Vol.3, Spec. Period. Reports, The Chemical Society, London, 1979

77. G. Schay, Pure Appl. Chem. 48, 393 (1976)

Tabellenanhang

Tabelle A1 Koeffizienten der Gleichung 7
(gültig für Temperaturen 75 °C $\leq t < t_c$)

$$\varrho_0^1/\mathrm{g\ cm^{-3}} = \varrho_A/\mathrm{g\ cm^{-3}} + \Delta\varrho(J)/\mathrm{g\ cm^{-3}}$$

mit

$$\varrho_A/\mathrm{g\ cm^{-3}} = \varrho_c/\mathrm{g\ cm^{-3}} + k_1 \cdot \left[(t_c/{}^\circ\mathrm{C}) - (t/{}^\circ\mathrm{C})\right]^\beta$$

$$\Delta\varrho(J)/\mathrm{g\ cm^{-3}} = k_2 \cdot \left[(\varrho_A/\mathrm{g\ cm^{-3}}) - (\varrho_c/\mathrm{g\ cm^{-3}})\right]^\varepsilon - \Delta\varrho(t)$$

$$\Delta\varrho(t)/\mathrm{g\ cm^{-3}} = a + b(t/{}^\circ\mathrm{C}) + c(t/{}^\circ\mathrm{C})^2 \geq 0$$

Die kritischen Daten sind der Literatur[18a] entnommen. Für Temperaturen t > 85 °C wurden folgende Koeffizienten bestimmt:

a) Meßintervall A $\quad k_1 = 5{,}4349 \cdot 10^{-2}$

$\beta = 0{,}3741$

(Die übrigen Koeffizienten haben den Wert Null.)

b) Meßintervall B $\quad k_2 = 3{,}341 \cdot 10^{-6}$

$\varepsilon = -1{,}9907$

k_1, β siehe unter a)

(Die übrigen Koeffizienten haben den Wert Null.)

c) Meßintervall C $k_2 = 2{,}171 \cdot 10^{-5}$ $a = -0{,}12268$

$\varepsilon = -1{,}7288$ $b = 2{,}873 \cdot 10^{-3}$

$c = -1{,}671 \cdot 10^{-5}$

k_1, β siehe unter a)

d) Meßintervall D $k_2 = 1{,}355 \cdot 10^{-5}$ $a = -0{,}22283$

$\varepsilon = -2{,}1295$ $b = 5{,}093 \cdot 10^{-3}$

$c = -2{,}900 \cdot 10^{-5}$

k_1, β siehe unter a)

Im Temperaturbereich $75\ ^{\circ}C \leq t \leq 85\ ^{\circ}C$ haben für <u>alle</u> Meßintervalle die Angaben unter Absatz a) Gültigkeit.

<u>Tabelle A2</u> Koeffizienten der Gleichung 8
(gültig für Temperaturen $-10\ ^{\circ}C \leq t < 75\ ^{\circ}C$)

$$\rho_o^l / g\ cm^{-3} = A - B(t/^{\circ}C) - C/[E-(t/^{\circ}C)]$$

$A = 0{,}57339$ $C = 5{,}6957$

$B = 1{,}0402 \cdot 10^{-3}$ $E = 129$

Tabelle A3 Koeffizienten der Gleichung 57

t/°C	Gültigkeitsbereich f/bar	f_o/bar	ρ_o^g/mol dm^{-3} (17)	b/mol dm^{-3}	c/mol dm^{-3}	d/mol dm^{-3}
-10	1,91 - 2,84	3,16	0,1735	0,209192	0,145248	0,064872
0	2,58 - 3,85	4,26	0,2353	0,294355	0,191384	0,050839
10	3,88 - 5,28	5,59	0,3134	0,420967	0,306436	0,068459
20	4,15 - 6,86	7,17	0,4113	0,597629	0,534533	0,262982
25	4,60 - 6,58	8,05	0,4691	0,706350	0,648020	0,316040
	6,58 - 7,65	8,05	0,4691	0,744103	0,988047	1,060797
30	4,81 - 6,81	9,01	0,5336	0,827400	0,762332	0,352087
	6,81 - 8,20	9,01	0,5336	0,857147	0,965936	0,708937
40	7,29 - 8,23	11,11	0,6865	1,199286	1,371237	0,834034
	8,23 - 10,66	11,11	0,6865	1,244389	1,726262	1,515026
50	9,82 - 11,58	13,48	0,8789	1,779166	2,623600	2,132682
	11,58 - 13,00	13,48	0,8789	1,853261	3,434404	4,205342
60	12,42 - 14,30	16,12	1,125	2,762332	5,739555	6,833998
	14,30 - 15,61	16,12	1,125	2,870249	7,361612	12,62417
70	14,03 - 15,27	19,02	1,451	4,053707	8,069120	7,585086
	15,27 - 17,07	19,02	1,451	4,469500	12,02744	16,98915
	17,07 - 17,96	19,02	1,451	4,661405	14,61247	24,98380
90	20,61 - 22,67	25,56	2,702	15,97902	66,42375	111,0524
	22,67 - 24,21	25,56	2,702	22,93242	194,3181	697,0357
	25,10 - 25,45	25,56	2,702	33,29959	1019,312	20942,84

Tabelle A4 Isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_i^\sigma$ für die Adsorption von Propan(g) an Graphon (vgl. Abb.28)

Γ^σ/µmol m^{-2}	$-\Delta_a H_i^\sigma$ /kJ mol^{-1} (b)	Temperaturbereich/°C
1	25,6 ± 0,1	(-10) - 98
2	26,3 ± 0,1	(-10) - 98
4	27,4 ± 0,4	(-10) - 98
4,5 (a)	26,8 ± 1,1	(-10) - 98
5	24,5 ± 0,9	(-10) - 98
6	20,7 ± 0,5	(-10) - 98
8	18,9 ± 0,1	(-10) - 98
	19,1 ± 0,1	(-10) - 40
	18,9 ± 0,1	20 - 70
	18,8 ± 0,1	50 - 98
10	18,3 ± 0,1	(-10) - 98
12	17,9 ± 0,3	(-10) - 98
16	17,3 ± 0,3	(-10) - 98
20	16,9 ± 0,2	10 - 98

(a) Γ_m(BET) = 4,5 µmol m^{-2} (vgl. 3.2.4)

(b) Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der Standardabweichung der Meßpunkte von der nach Gl.52b berechneten Regressionsgeraden.

Tabelle A5 Molare integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H_m^\sigma$ für die Adsorption von Propan(g) an Graphon im Temperaturbereich von -10 bis 98 °C (vgl. Abb.30)

π /mN m^{-1}	$-\Delta_a H_m^\sigma$/kJ mol^{-1} (a)
2	22,5 ± 0,2
5	22,8 ± 0,2
10	22,9 ± 0,2
15	22,6 ± 0,2
20	22,1 ± 0,2
25	21,5 ± 0,3
30	20,7 ± 0,2
35	19,7 ± 0,2
40	19,0 ± 0,2
45	18,4 ± 0,1
50	17,9 ± 0,1
55	17,5 ± 0,1

(a) Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der Standardabweichung der Meßpunkte von der nach Gl. 44b berechneten Regressionsgeraden.

Tabelle A6a Ergebnisse zur Adsorption von Propan(l) (Probe A) an Graphon

(a_s = 87 m^2 g^{-1}) (vgl. 2.2.2)

lfd. Nr.	Meßintervall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\rho^{g\,(a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ρ^l/ g cm^{-3}	$\rho^{l\,(b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
57	A	-8,46	10,77	3,399	0,8061	0,5401	0,5396	0,757	0,484	5,46455
58	B	5,61	10,76	4,329	1,227	0,5213	0,5207	0,838	0,420	5,46455
50	A	7,08	10,36	5,324	1,279	0,5192	0,5186	0,890	0,436	5,50594
49	B	18,57	10,35	6,204	1,754	0,5025	0,5020	1,056	0,437	5,50594
59	C	19,52	10,75	4,948	1,799	0,5010	0,5006	1,242	0,507	5,46455
53	A	20,36	9,995	7,657	1,839	0,4998	0,4993	1,081	0,436	5,48970
51	C	30,65	10,35	6,649	2,401	0,4836	0,4831	1,276	0,448	5,50594
54	B	30,71	9,987	8,484	2,405	0,4835	0,4830	1,245	0,437	5,48970
60	D	33,68	10,75	4,554	2,591	0,4786	0,4781	1,368	0,462	5,46455
61	A	36,66	9,501	11,71	2,792	0,4736	0,4731	1,397	0,454	5,44393
55	C	41,26	9,985	8,646	3,130	0,4656	0,4650	1,428	0,438	5,48970
52	D	43,66	10,36	5,866	3,322	0,4612	0,4607	1,684	0,502	5,50594
30	A	45,01	9,143	14,40	3,434	0,4587	0,4582	1,561	0,458	5,57622
62	B	45,09	9,496	12,28	3,441	0,4586	0,4580	1,505	0,441	5,44393
26	A	51,72	8,899	16,92	4,048	0,4459	0,4453	1,617	0,436	5,57622
56	D	52,35	10,00	7,207	4,111	0,4446	0,4440	1,652	0,443	5,48970

Fortsetzung Tabelle A6a

lfd. Nr.	Meßinter-vall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\varrho^{g\,(a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ϱ^l/ g cm^{-3}	$\varrho^{l\,(b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
31	B	52,65	9,140	14,77	4,142	0,4440	0,4434	1,728	0,461	5,57622
63	C	54,20	9,500	11,86	4,302	0,4409	0,4402	1,718	0,450	5,44393
27	B	58,88	8,898	17,00	4,828	0,4309	0,4302	1,855	0,459	5,57622
32	C	60,68	9,148	13,97	5,049	0,4269	0,4262	2,041	0,493	5,57622
64	D	63,07	9,525	9,381	5,359	0,4214	0,4207	2,062	0,484	5,44393
28	C	65,86	8,911	15,77	5,749	0,4147	0,4140	2,276	0,516	5,57622
33	D	68,77	9,181	10,62	6,196	0,4073	0,4066	2,451	0,535	5,57622
29	D	72,81	8,951	11,78	6,890	0,3963	0,3956	2,692	0,557	5,57622
22	A	73,95	7,893	29,89	7,104	0,3930	0,3924	2,626	0,535	5,57622
23	B	78,09	7,908	28,32	7,972	0,3803	0,3795	2,965	0,571	5,57622
24	C	82,03	7,945	24,67	8,959	0,3667	0,3657	3,399	0,617	5,57622
1	A	85,00	7,239	40,11	9,851	0,3549	0,3537	3,812	0,660	5,49045
25	D	85,77	8,016	17,52	10,11	0,3518	0,3503	3,984	0,680	5,57622
18	A	86,21	7,141	41,80	10,26	0,3495	0,3483	3,969	0,672	5,48558
2	B	87,26	7,273	36,65	10,65	0,3447	0,3433	4,194	0,697	5,49045
19	B	88,46	7,182	37,77	11,14	0,3386	0,3372	4,492	0,730	5,48558
3	C	89,58	7,335	30,50	11,64	0,3326	0,3310	4,978	0,791	5,49045
20	C	90,34	7,242	31,75	12,02	0,3282	0,3264	5,094	0,796	5,48558

Fortsetzung Tabelle A6a

lfd. Nr.	Meßinter-vall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\rho^{g\,(a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ρ^l/ g cm^{-3}	$\rho^{l\,(b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
4	D	91,60	7,433	20,64	12,72	0,3208	0,3180	5,613	0,852	5,49045
21	D	92,24	7,345	21,48	13,14	0,3165	0,3133	5,819	0,869	5,48558
65	A	92,24	6,464	55,08	13,14	0,3147	0,3132	5,787	0,864	5,70575
5	A	92,60	6,481	54,71	13,39	0,3119	0,3104	5,882	0,870	5,48949
72	A	93,06	7,054	57,80	13,74	0,3081	0,3065	6,299	0,919	3,46115
66	B	93,32	6,516	49,79	13,95	0,3063	0,3042	6,354	0,920	5,70575
10	A	93,33	6,385	57,05	13,96	0,3057	0,3040	6,449	0,934	5,48530
73	A	93,36	7,298	58,70	13,98	0,3055	0,3038	6,567	0,950	2,50900
6	B	93,65	6,538	49,00	14,23	0,3033	0,3010	6,616	0,948	5,48949
9	B	93,66	6,535	49,34	14,24	0,3032	0,3009	6,724	0,964	5,48949
69	B	93,83	7,124	50,87	14,39	0,3016	0,2992	6,728	0,959	3,46115
11	B	94,25	6,451	50,52	14,79	0,2973	0,2947	7,141	1,003	5,48530
67	C	94,50	6,601	41,29	15,06	0,2958	0,2917	7,393	1,029	5,70575
70	C	94,61	7,213	41,95	15,18	0,2946	0,2903	7,450	1,032	3,46115
7	C	94,64	6,619	40,88	15,22	0,2942	0,2899	7,528	1,042	5,48949
74	C	94,69	7,464	42,04	15,27	0,2937	0,2893	7,396	1,021	2,50900
14	A	94,81	6,141	62,85	15,41	0,2903	0,2877	7,695	1,057	5,48558
12	C	95,10	6,537	41,84	15,77	0,2888	0,2837	7,993	1,085	5,48530

Fortsetzung Tabelle A6a

lfd. Nr.	Meßinter-vall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	ϱ^g (a)/ 10^{-2}g cm^{-3}	ϱ^l/ g cm^{-3}	ϱ^l (b)/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
71	D	95,40	7,345	28,71	16,20	0,2869	0,2789	8,427	1,127	3,46115
68	D	95,44	6,728	28,65	16,27	0,2864	0,2782	8,283	1,105	5,70575
15	B	95,51	6,205	56,40	16,38	0,2815	0,2769	8,969	1,192	5,48558
8	D	95,73	6,753	27,47	16,76	0,2825	0,2727	9,349	1,227	5,48949
13	D	96,05	6,670	28,57	17,44	0,2779	0,2652	9,766	1,254	5,48530
16	C	96,19	6,300	46,91	17,81	0,2718	0,2610	10,51	1,333	5,48558
17	C	96,20	6,292	47,72	17,85	0,2716	0,2605	10,68	1,353	5,48558

(a) API[18b,d] (vgl. 2.2.1)

(b) Goodwin (NBS)[17]

Tabelle A6b Ergebnisse zur Adsorption von Propan(l) (Probe B) an Graphon

(a_s = 87 m^2 g^{-1}) (vgl. 2.2.2)

lfd. Nr.	Meßintervall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\varrho^{g\,(a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ϱ^l/ g cm^{-3}	$\varrho^{l\,(b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
40	B	25,01	10,37	7,347	2,077	0,4954	0,4921	1,151	0,436	5,22772
37	B	25,51	10,16	7,401	2,104	0,4946	0,4914	1,159	0,436	5,58145
34	B	25,63	10,12	7,479	2,111	0,4944	0,4912	1,163	0,437	5,61985
43	B	26,54	10,34	7,610	2,161	0,4930	0,4897	1,040	0,386	5,20185
41	C	36,22	10,37	7,586	2,762	0,4768	0,4738	1,326	0,434	5,22772
38	C	36,89	10,16	7,688	2,809	0,4756	0,4727	1,434	0,465	5,58145
35	C	37,32	10,12	7,769	2,839	0,4749	0,4719	1,394	0,450	5,61985
44	C	37,48	10,34	7,841	2,850	0,4746	0,4717	1,365	0,439	5,20185
42	D	47,80	10,38	6,405	3,678	0,4556	0,4529	1,571	0,445	5,22772
39	D	48,32	10,17	6,555	3,725	0,4546	0,4519	1,687	0,475	5,58145
45	D	48,82	10,35	6,580	3,770	0,4536	0,4510	1,573	0,440	5,20185

Fortsetzung Tabelle A6b

lfd. Nr.	Meßinter-vall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\varrho^{g\,(a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ϱ^l/ g cm^{-3}	$\varrho^{l\,(b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
36	D	48,83	10,13	6,602	3,771	0,4536	0,4509	1,676	0,469	5,61985
46	A	62,34	8,680	22,04	5,261	0,4247	0,4224	2,027	0,480	5,20145
47	B	67,49	8,686	21,45	5,994	0,4120	0,4099	2,252	0,500	5,20145
48	C	73,06	8,708	19,22	6,937	0,3968	0,3949	2,649	0,547	5,20145

(a) API[18b,d] (vgl. 2.2.1)

(b) Goodwin (NBS)[17]

Tabelle A7 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(l) (Probe A) an Sterling FT-2800 (a_s = 12,8 $m^2\ g^{-1}$) (vgl. 2.2.2)

lfd. Nr.	Meßintervall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	$\rho^{g\ (a)}$/ 10^{-2}g cm^{-3}	ρ^l/ g cm^{-3}	$\rho^{l\ (b)}$/ g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
26	A	13,87	7,731	6,487	1,544	0,5095	0,5090	1,345	0,595	10,60869
25	B	29,12	7,714	8,121	2,309	0,4861	0,4856	1,656	0,594	
27	C	42,50	7,707	8,896	3,228	0,4633	0,4628	1,481	0,448	
24	A	48,35	6,891	15,52	3,727	0,4525	0,4519	1,545	0,435	
28	D	55,76	7,716	7,918	4,470	0,4376	0,4370	1,771	0,455	
23	B	57,81	6,880	16,59	4,702	0,4332	0,4326	1,855	0,465	
21	C	66,28	6,884	16,16	5,811	0,4136	0,4130	2,211	0,498	
22	D	74,95	6,922	12,42	7,300	0,3900	0,3894	2,665	0,536	
17	A	80,09	5,711	35,35	8,452	0,3737	0,3727	3,016	0,564	
1	A	80,47	5,684	35,89	8,547	0,3723	0,3714	2,983	0,554	
18	B	84,01	5,727	33,73	9,536	0,3590	0,3579	3,501	0,616	
2	B	84,48	5,702	34,11	9,683	0,3571	0,3559	3,537	0,617	
19	C	87,36	5,769	29,55	10,69	0,3440	0,3428	4,379	0,727	
3	C	87,63	5,744	29,94	10,80	0,3428	0,3415	4,344	0,717	
5	A	89,25	5,140	47,85	11,49	0,3341	0,3329	4,651	0,744	
20	D	90,45	5,856	20,84	12,07	0,3280	0,3258	5,347	0,834	

Fortsetzung Tabelle A7

lfd. Nr.	Meßinter-vall	t/ °C	n^l/ 10^{-2}mol	n^g/ 10^{-4}mol	ρ^g (a) / 10^{-2}g cm^{-3}	ρ^l/ g cm^{-3}	ρ^l (b) / g cm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	ξ/ nm	m_s/ g
4	D	90,52	5,829	21,40	12,11	0,3275	0,3253	4,924	0,766	10,60869
6	B	91,22	5,178	44,06	12,49	0,3223	0,3207	5,537	0,848	
13	A	91,55	4,916	53,38	12,69	0,3198	0,3184	5,241	0,796	
7	C	92,87	5,241	37,76	13,59	0,3111	0,3082	6,126	0,899	
14	B	93,11	4,966	48,43	13,78	0,3081	0,3061	6,216	0,906	
9	A	93,77	4,657	60,29	14,33	0,3017	0,2998	6,286	0,898	
15	C	94,34	5,036	41,39	14,89	0,2975	0,2936	7,613	1,07	
8	D	94,51	5,361	25,75	15,06	0,2971	0,2917	8,590	1,19	
10	B	94,78	4,717	54,29	15,38	0,2913	0,2881	7,814	1,07	
16	D	95,64	5,160	28,99	16,60	0,2838	0,2745	11,97	1,58	
11	C	95,72	4,797	46,28	16,75	0,2800	0,2729	10,99	1,44	
12	D	96,60	4,912	34,79	19,77	0,2698	0,2377	12,03	1,43	

(a) API[18b,d] (vgl. 2.2.1)

(b) Goodwin (NBS)[17]

Erläuterungen zu den Tabellen A8 bis A20

zu Spalte 6: $\Delta\Gamma^{\sigma}$ (= $\Gamma^{\sigma}_{exp} - \Gamma^{\sigma}_{ber}$) = Differenz zwischen dem experimentell bestimmten Wert des Grenzflächenüberschusses Γ^{σ}_{exp} und dem mit Hilfe der jeweiligen Anpassungsfunktion (Spalte 7) berechneten Wert Γ^{σ}_{ber}

zu Spalte 7: Verwendete Anpassungsfunktionen (vgl. 3.3.2) an die experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen zur

- Berechnung des Filmdrucks π (Spalte 8) über die integrierte Form der Gibbs-Gleichung (Gl.38d)
- Berechnung des Sättigungsfilmdrucks π_o (vgl. Spalte 10) durch Extrapolation der Adsorptionsisothermen für $P \rightarrow P_o$
- Extrapolation der Adsorptionsisothermen für $P \rightarrow 0$
- Interpolation von Meßwerten

(a) Hill-de Boer-Gleichung (Gl.20)
(b) Anpassungs-Polynom $\Gamma^{\sigma}(\ln f)$ (s. S.105)
(c) Exponentialfunktion $\Gamma^{\sigma}(\ln f)$ (s. S.105)
(d) FHH-Gleichung (Gl.22b)

Tabelle A8 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei -10 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22714

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 3,46

ϱ_o^l/mol dm^{-3} = 12,28

ϱ_o^g/mol dm^{-3} = 0,1735

f_o/bar = 3,16

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]$/ 10^3 mol dm^{-3}
2	1,02	0,99	4,788	6,476	3,0	b	34,50	2,446	
1	1,14	1,10	5,367	6,753	0,1	b	36,02	2,438	
2	1,26	1,22	5,950	7,016	-6,0	b	37,59	2,428	
1	1,51	1,45	7,175	7,698	2,9	b	40,37	2,406	
2	1,75	1,67	8,366	8,399	0,3	b	42,86	2,333	
1	2,01	1,91	9,675	9,445	2,4	b	45,48	2,206	
2	2,25	2,12	10,90	10,33	-21,6	d	47,75	2,070	12,4875
1	2,50	2,34	12,19	11,97	7,6	d	50,16	1,927	10,6114
1	2,71	2,52	13,30	13,51	9,8	d	52,19	1,779	9,0218
2	2,82	2,62	13,88	14,06	-47,0	d	53,38	1,679	8,0974
1	2,93	2,71	14,47	16,35	54,0	d	54,49	1,575	7,2260
2	3,08	2,84	15,27	18,19	-26,5	d	56,23	1,393	5,8664

Tabelle A9 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 0 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22714

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 4,75

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 11,98

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,2353

f_o/bar = 4,26

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	1,07	1,04	4,830	5,924	1,0	b	31,04	2,311
1	1,24	1,20	5,619	6,177	-0,9	b	33,01	2,349
2	1,52	1,46	6,930	6,588	-1,6	b	35,85	2,390
1	1,63	1,57	7,450	6,788	1,5	b	36,96	2,403
2	1,81	1,73	8,306	7,084	0,5	b	38,48	2,394
1	2,06	1,96	9,508	7,608	0,8	b	40,57	2,350
2	2,31	2,19	10,72	8,089	-0,7	b	42,54	2,313
1	2,53	2,38	11,81	8,677	2,6	b	44,13	2,246

Fortsetzung Tabelle A9

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	$\Gamma^{\sigma}/$ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/$ 10^3 mol dm^{-3}
2	2,75	2,58	12,90	9,168	-1,1	b	45,76	2,195	
1	3,00	2,80	14,16	10,04	2,8	b	47,54	2,091	
2	3,26	3,02	15,49	10,77	-12,0	d	49,32	1,994	10,8703
1	3,51	3,24	16,79	12,04	6,9	d	51,13	1,881	9,5175
2	3,75	3,44	18,05	13,01	-25,1	d	52,83	1,754	8,2448
1	4,01	3,65	19,43	15,61	43,5	d	54,73	1,588	6,8274
2	4,25	3,85	20,74	17,83	-26,9	d	56,72	1,380	5,3381

Tabelle A10 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 10 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

meßreihe 2 : m_s/g = 0,22712

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 6,38

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 11,67

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,3134

f_o/bar = 5,59

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,09	1,06	4,737	5,483	1,9	b	27,16	2,111
2	1,27	1,23	5,539	5,670	-1,3	b	29,11	2,176
1	1,51	1,46	6,616	5,938	-1,9	b	31,46	2,243
2	1,77	1,70	7,795	6,235	1,4	b	33,64	2,297
1	2,02	1,93	8,941	6,527	0,1	b	35,54	2,314
2	2,24	2,14	9,959	6,799	0,1	b	37,16	2,322
1	2,52	2,39	11,27	7,196	1,1	b	38,98	2,304
2	2,76	2,60	12,40	7,494	-0,6	b	40,44	2,290
1	3,02	2,83	13,65	7,946	1,2	b	41,98	2,248

Fortsetzung Tabelle A10

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
2	3,26	3,05	14,81	8,269	-1,3	b	43,41	2,226	
1	3,52	3,28	16,11	8,863	2,5	b	44,87	2,157	
2	3,75	3,47	17,23	9,212	-1,6	b	46,07	2,121	
1	4,02	3,70	18,58	9,928	1,4	b	47,52	2,036	
2	4,24	3,88	19,70	10,32	-2,5	b	48,65	1,997	
1	4,52	4,12	21,14	11,23	20,1	d	50,13	1,931	10,0666
2	4,76	4,31	22,40	11,76	-3,7	d	51,33	1,848	9,1868
1	5,02	4,53	23,78	13,10	19,6	d	52,77	1,737	8,1353
2	5,26	4,72	25,07	13,88	-26,7	d	54,06	1,623	7,1839
1	5,51	4,92	26,43	16,35	41,1	d	55,52	1,479	6,1157
2	5,74	5,10	27,71	17,93	-41,0	d	56,96	1,319	5,0622
1	5,98	5,28	29,05	22,54	9,2	d	58,60	1,109	3,8579

Tabelle A11 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 $m^2\ g^{-1}$) bei 20 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22712

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 8,38

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 11,33

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,4113

f_o/bar = 7,17

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	1,10	1,07	4,608	5,056	0,7	b	23,26	1,890
1	1,13	1,10	4,736	5,086	0,3	b	23,60	1,905
2	1,26	1,23	5,293	5,217	-0,8	b	25,01	1,964
1	1,53	1,48	6,458	5,464	0,3	b	27,41	2,059
2	1,77	1,71	7,502	5,676	-0,6	b	29,37	2,121
1	2,14	2,05	9,130	5,997	-0,7	b	31,95	2,183
2	2,27	2,17	9,708	6,110	-0,5	b	32,79	2,200
1	2,53	2,41	10,87	6,353	0,1	b	34,38	2,221
2	2,75	2,61	11,86	6,545	-0,9	b	35,64	2,231
1	3,04	2,87	13,19	6,834	0,4	b	37,18	2,234
2	3,26	3,07	14,20	7,035	-1,8	b	38,32	2,229
1	3,57	3,34	15,65	7,391	0,4	b	39,80	2,211

Fortsetzung Tabelle A11

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
2	3,77	3,51	16,59	7,599	-0,9	b	40,71	2,195	
1	4,04	3,75	17,87	7,961	1,3	b	41,96	2,166	
2	4,27	3,94	18,98	8,201	-2,4	b	42,94	2,142	
1	4,51	4,15	20,14	8,568	1,9	b	44,00	2,111	
2	4,76	4,36	21,37	8,859	-4,5	b	45,05	2,076	
1	5,05	4,60	22,82	9,405	5,2	b	46,24	2,028	
2	5,26	4,77	23,88	9,640	-5,7	b	47,08	1,992	
1	5,56	5,02	25,41	10,30	4,9	b	48,32	1,934	
2	5,76	5,18	26,44	10,55	-7,4	b	49,11	1,897	
1	6,12	5,46	28,33	11,47	4,6	b	50,52	1,814	
2	6,27	5,58	29,13	11,68	4,1	d	51,12	1,802	8,9138
1	6,51	5,77	30,42	12,61	23,3	d	52,09	1,727	8,2230
2	6,76	5,96	31,78	13,12	-14,7	d	53,09	1,642	7,5087
1	7,00	6,15	33,10	14,52	14,6	d	54,14	1,545	6,7623
2	7,01	6,16	33,16	14,13	-30,9	d	54,19	1,539	6,7220
1	7,25	6,34	34,50	15,36	-45,2	d	55,24	1,433	5,9716
2	7,51	6,53	35,99	17,22	-58,5	d	56,44	1,301	5,1171
1	7,71	6,68	37,14	21,19	110,0	d	57,48	1,174	4,3755
2	7,96	6,86	38,61	24,36	-29,0	d	58,91	0,980	3,3569

Tabelle A12 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 25 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22712

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 9,54

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 11,16

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,4691

f_o/bar = 8,05

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,02	1,00	4,212	4,774	0,5	b	20,68	1,749
2	1,10	1,08	4,526	4,864	0,2	b	21,60	1,792
2	1,31	1,28	5,409	5,074	0,0	b	23,69	1,884
1	1,51	1,47	6,255	5,239	-0,8	b	25,46	1,957
2	1,77	1,71	7,364	5,459	0,0	b	27,47	2,030
1	2,01	1,94	8,397	5,649	-0,3	b	29,20	2,084
2	2,26	2,17	9,481	5,844	-0,4	b	30,80	2,124
1	2,51	2,40	10,57	6,039	-0,1	b	32,28	2,156

Fortsetzung Tabelle A12

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	2,77	2,63	11,72	6,235	-0,4	b	33,67	2,177
1	3,01	2,85	12,79	6,433	0,2	b	34,93	2,191
2	3,25	3,07	13,87	6,619	-1,5	b	36,14	2,197
1	3,52	3,31	15,12	6,880	1,2	b	37,40	2,196
2	3,75	3,51	16,15	7,060	-1,8	b	38,41	2,189
1	4,01	3,73	17,36	7,342	2,2	b	39,49	2,177
2	4,27	3,96	18,57	7,550	-3,0	b	40,60	2,160
1	4,51	4,16	19,71	7,845	2,3	b	41,54	2,142
2	4,76	4,38	20,91	8,071	-2,8	b	42,55	2,120
1	5,02	4,60	22,16	8,434	2,9	b	43,56	2,090
2	5,26	4,80	23,33	8,654	-3,8	b	44,46	2,063
1	5,49	4,99	24,47	9,033	4,0	b	45,31	2,032
2	5,74	5,19	25,72	9,274	-4,9	b	46,20	1,999
1	6,01	5,41	27,08	9,777	5,4	b	47,18	1,957
2	6,25	5,60	28,31	10,02	-7,1	b	48,03	1,920
1	6,52	5,81	29,71	10,63	8,1	b	48,97	1,873

Fortsetzung Tabelle A12

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
2	6,75	6,00	30,92	10,87	-10,6	b	49,83	1,831	
1	7,00	6,19	32,25	11,59	16,6	d	50,68	1,790	8,2176
2	7,25	6,38	33,60	11,89	-10,4	d	51,55	1,733	7,6450
1	7,51	6,58	35,02	12,89	19,2	d	52,48	1,667	7,0281
2	7,75	6,76	36,35	13,20	-25,0	d	53,34	1,600	6,4561
1	8,00	6,95	37,75	14,71	29,2	d	54,29	1,519	5,8296
2	8,25	7,13	39,18	15,14	-43,1	d	55,23	1,431	5,2070
1	8,51	7,32	40,68	17,99	80,6	d	56,29	1,321	4,5074
2	8,75	7,50	42,09	18,70	-66,4	d	57,38	1,195	3,7863
1	8,96	7,65	43,35	26,19	407,0	d	58,39	1,065	3,1189

Tabelle A13 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 $m^2\ g^{-1}$) bei 30 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22712

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 10,81

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 10,98

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,5336

f_o/bar = 9,01

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	1,03	1,01	4,160	4,594	4,1	a	19,01	1,656
1	1,11	1,09	4,489	4,671	-0,6	b	19,90	1,688
2	1,27	1,24	5,148	4,836	0,5	b	21,44	1,761
1	1,50	1,46	6,103	5,034	-0,4	b	23,48	1,848
2	1,77	1,71	7,232	5,257	0,3	b	25,52	1,927
1	2,00	1,93	8,201	5,422	-0,6	b	27,15	1,985
2	2,25	2,16	9,264	5,605	-0,1	b	28,72	2,032
1	2,50	2,39	10,33	5,776	0,0	b	30,17	2,072
2	2,76	2,63	11,46	5,955	-0,2	b	31,58	2,104
1	3,00	2,85	12,50	6,111	-1,1	b	32,80	2,126

Fortsetzung Tabelle A13

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	3,25	3,07	13,60	6,303	0,8	b	33,97	2,141
1	3,49	3,29	14,67	6,471	-0,5	b	35,08	2,149
2	3,76	3,53	15,88	6,681	-0,2	b	36,25	2,152
1	3,98	3,72	16,87	6,846	-0,2	b	37,14	2,152
2	4,23	3,94	18,01	7,057	0,3	b	38,15	2,146
1	4,50	4,17	19,25	7,268	-0,9	b	39,17	2,136
2	4,75	4,39	20,41	7,509	0,7	b	40,13	2,122
1	5,00	4,60	21,59	7,718	-1,0	b	41,03	2,106
2	5,25	4,81	22,78	7,978	1,0	b	41,91	2,087
1	5,50	5,02	23,98	8,205	-1,2	b	42,78	2,065
2	5,76	5,23	25,24	8,486	0,4	b	43,64	2,041
1	6,00	5,43	26,41	8,744	-0,5	b	44,46	2,016
2	6,26	5,64	27,70	9,051	-0,5	b	45,31	1,985
1	6,49	5,82	28,85	9,331	-0,2	b	46,04	1,957
2	6,75	6,03	30,17	9,681	0,9	b	46,88	1,923
1	7,01	6,24	31,51	10,02	-0,8	b	47,73	1,888
2	7,25	6,43	32,75	10,37	-1,1	b	48,50	1,854

Fortsetzung Tabelle A13

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
1	7,50	6,62	34,07	10,76	0,6	b	49,28	1,818	
2	7,75	6,81	35,40	11,19	1,4	b	50,06	1,777	
1	8,02	7,02	36,86	11,68	0,0	b	50,94	1,730	
2	8,25	7,19	38,11	12,18	0,6	d	51,65	1,683	7,6824
1	8,51	7,38	39,55	12,78	-2,6	d	52,46	1,625	7,1572
2	8,75	7,56	40,90	13,47	-3,6	d	53,24	1,564	6,6455
1	9,00	7,74	42,33	14,27	-6,6	d	54,06	1,496	6,1162
2	9,25	7,92	43,77	15,36	1,3	d	54,91	1,419	5,5642
1	9,50	8,10	45,24	16,59	-3,0	d	55,81	1,332	4,9827
1	9,64	8,20	46,08	17,58	8,9	d	56,33	1,278	4,6431

Tabelle A14 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 40 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22714

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22713

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 13,72

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 10,60

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,6865

f_o/bar = 11,11

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,02	1,01	4,001	4,029	-9,5	a	15,91	1,482
1	1,25	1,22	4,895	4,288	0,9	b	17,95	1,611
1	1,50	1,46	5,894	4,516	0,0	b	20,01	1,702
1	1,76	1,71	6,941	4,720	-0,6	b	21,91	1,781
1	2,00	1,94	7,915	4,892	-0,2	b	23,49	1,843
1	2,25	2,17	8,936	5,053	0,0	b	24,94	1,895
1	2,50	2,40	9,965	5,207	0,2	b	26,29	1,939
1	2,75	2,63	11,00	5,343	-0,6	b	27,54	1,977
1	3,00	2,86	12,05	5,491	0,0	b	28,72	2,009
1	3,25	3,09	13,10	5,633	0,2	b	29,84	2,036
1	3,50	3,32	14,16	5,769	-0,7	b	30,91	2,055
1	3,74	3,53	15,19	5,910	0,2	b	31,84	2,070

Fortsetzung Tabelle A14

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	3,99	3,75	16,26	6,052	0,2	b	32,78	2,081
1	4,24	3,97	17,35	6,194	-0,1	b	33,69	2,089
1	4,49	4,19	18,45	6,336	-0,2	b	34,57	2,095
1	4,74	4,41	19,55	6,484	-0,2	b	35,43	2,098
1	5,00	4,63	20,71	6,639	0,1	b	36,26	2,098
1	5,25	4,85	21,84	6,793	-0,2	b	37,07	2,095
1	5,49	5,05	22,93	6,941	0,0	b	37,79	2,091
1	5,74	5,26	24,07	7,101	0,2	b	38,54	2,085
1	6,00	5,48	25,28	7,268	-0,3	b	39,30	2,076
1	6,25	5,69	26,44	7,441	-0,3	b	40,02	2,065
1	6,51	5,90	27,67	7,626	0,2	b	40,73	2,052
1	6,75	6,10	28,81	7,805	-0,4	b	41,40	2,036
1	7,01	6,31	30,06	7,996	-0,4	b	42,10	2,021
1	7,25	6,50	31,23	8,181	0,1	b	42,72	2,006
1	7,50	6,70	32,46	8,385	0,0	b	43,38	1,987
1	7,76	6,91	33,75	8,594	-1,5	b	44,06	1,966
1	8,00	7,09	34,95	8,804	0,1	b	44,64	1,948
1	8,25	7,29	36,22	9,026	0,3	b	45,29	1,928
1	8,50	7,48	37,50	9,267	-3,3	b	45,90	1,896

Fortsetzung Tabelle A14

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
1	8,75	7,67	38,80	9,514	-0,5	b	46,51	1,877	
1	8,99	7,85	40,06	9,767	3,9	b	47,09	1,859	
1	9,24	8,04	41,38	10,06	6,6	b	47,71	1,834	
1	9,49	8,23	42,73	10,35	3,6	b	48,34	1,800	
1	9,73	8,40	44,03	10,65	-1,6	d	48,88	1,760	7,9750
1	10,10	8,67	46,07	11,14	-4,4	d	49,76	1,709	7,4317
1	10,34	8,84	47,42	11,57	1,8	d	50,33	1,673	7,0840
2	10,48	8,94	48,21	11,92	13,4	d	50,66	1,651	6,8770
2	10,78	9,16	49,94	12,42	6,5	d	51,41	1,598	6,4139
2	11,00	9,31	51,22	12,78	-1,5	d	51,93	1,559	6,0910
2	11,26	9,49	52,75	13,44	4,5	d	52,57	1,507	5,6941
2	11,51	9,66	54,25	14,06	0,9	d	53,20	1,454	5,3079
2	11,77	9,84	55,83	14,71	-16,1	d	53,88	1,391	4,8842
2	11,98	9,98	57,12	15,66	3,0	d	54,44	1,338	4,5416
2	12,24	10,16	58,75	16,67	-15,2	d	55,18	1,260	4,0803
2	12,51	10,33	60,47	18,12	-15,8	d	55,93	1,175	3,6164
2	12,73	10,48	61,90	20,26	27,0	d	56,64	1,088	3,1766
2	13,02	10,66	63,81	24,08	108,0	d	57,58	0,961	2,5938

Tabelle A15 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 50 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22714

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22711

Meßreihe 3 : m_s/g = 0,22713

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 17,17

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 10,17

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 0,8789

f_o/bar = 13,48

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,06	1,04	4,006	3,696	-0,1	a	13,44	1,353
1	1,25	1,23	4,735	3,942	0,7	b	15,16	1,434
1	1,51	1,48	5,739	4,189	-0,5	b	17,18	1,525
1	1,76	1,71	6,711	4,396	0,0	b	18,85	1,596
1	2,02	1,96	7,728	4,584	0,0	b	20,49	1,664
1	2,26	2,19	8,673	4,738	-0,2	b	21,88	1,718
1	2,51	2,42	9,663	4,880	0,0	b	23,17	1,767
1	2,77	2,66	10,70	5,016	-0,4	b	24,43	1,811
1	3,00	2,87	11,62	5,139	-0,3	b	25,47	1,846
1	3,25	3,10	12,63	5,256	-0,3	b	26,54	1,878
1	3,50	3,33	13,65	5,380	0,0	b	27,57	1,907
1	3,76	3,57	14,72	5,503	0,0	b	28,58	1,933
1	4,00	3,78	15,71	5,608	-0,4	b	29,44	1,952
1	4,26	4,01	16,79	5,732	0,3	b	30,34	1,971

Fortsetzung Tabelle A15

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	4,50	4,23	17,80	5,843	0,1	b	31,17	1,986
1	4,75	4,45	18,85	5,948	-0,5	b	31,97	1,999
1	5,00	4,67	19,92	6,065	0,0	b	32,75	2,010
1	5,25	4,88	20,99	6,176	0,2	b	33,47	2,018
1	5,50	5,10	22,07	6,287	-0,4	b	34,21	2,024
1	5,74	5,31	23,11	6,404	0,1	b	34,90	2,029
1	6,00	5,53	24,26	6,527	0,0	b	35,60	2,030
1	6,26	5,75	25,41	6,651	-0,5	b	36,29	2,029
1	6,49	5,94	26,43	6,774	0,7	b	36,88	2,028
1	6,75	6,16	27,61	6,898	-0,1	b	37,55	2,025
1	7,00	6,36	28,74	7,027	0,1	b	38,14	2,021
1	7,26	6,58	29,93	7,157	-0,5	b	38,79	2,016
1	7,50	6,77	31,04	7,293	-0,4	b	39,35	2,007
1	7,75	6,97	32,21	7,434	0,0	b	39,92	1,999
1	8,00	7,17	33,38	7,570	-1,9	b	40,49	1,986
1	8,26	7,38	34,62	7,718	-0,9	b	41,08	1,979
1	8,50	7,57	35,77	7,872	-1,1	b	41,62	1,965
1	8,75	7,77	36,98	8,021	-5,0	b	42,17	1,945
1	9,00	7,96	38,20	8,169	-7,8	b	42,70	1,927
1	9,25	8,16	39,43	8,329	4,6	b	43,25	1,943

Fortsetzung Tabelle A15

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F $[\ln(f_o/f)]/10^3$ mol dm^{-3}
1	9,49	8,34	40,63	8,489	9,0	b	43,74	1,938	
1	9,74	8,53	41,89	8,656	4,8	b	44,26	1,914	
1	9,91	8,66	42,75	8,773	2,5	b	44,61	1,898	
1	9,98	8,71	43,11	8,839	1,4	b	44,75	1,887	
2	10,52	9,11	45,90	9,234	1,3	b	45,84	1,850	
2	11,02	9,48	48,54	9,620	-0,4	b	46,85	1,812	
2	11,49	9,82	51,09	10,06	0,6	b	47,78	1,769	
2	11,98	10,17	53,80	10,54	1,4	b	48,75	1,724	
2	12,47	10,51	56,57	11,02	0,0	d	49,67	1,677	6,4768
2	12,98	10,86	59,54	11,65	4,5	d	50,63	1,624	5,9406
2	13,49	11,20	62,59	12,31	3,1	d	51,59	1,564	5,4063
2	14,07	11,58	66,16	13,17	-4,1	d	52,70	1,485	4,7874
2	14,49	11,85	68,83	14,03	-1,2	d	53,53	1,419	4,3286
2	15,01	12,18	72,24	15,28	-7,4	d	54,59	1,323	3,7377
2	15,27	12,35	73,98	16,18	-4,2	d	55,17	1,266	3,4160
2	15,52	12,50	75,69	17,15	-0,3	d	55,70	1,209	3,1193
2	15,76	12,65	77,36	18,23	-7,2	d	56,26	1,144	2,8074
2	16,03	12,81	79,28	20,06	16,5	d	56,90	1,064	2,4530
3	16,35	13,00	81,61	24,23	158,0	d	57,73	0,949	1,9910

Tabelle A16 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 60 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihe 1 : m_s/g = 0,22713

Meßreihe 2 : m_s/g = 0,22713

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 21,22

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 9,700

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 1,125

f_o/bar = 16,12

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	0,98	0,97	3,584	3,099	0,3	a	10,47	1,221
1	1,26	1,24	4,624	3,493	0,4	b	12,71	1,315
1	1,51	1,48	5,557	3,759	0,0	b	14,49	1,391
1	1,76	1,72	6,496	3,982	-0,2	b	16,10	1,459
1	2,01	1,96	7,440	4,174	0,0	b	17,58	1,520
1	2,26	2,19	8,390	4,336	0,2	b	18,88	1,573
1	2,51	2,43	9,345	4,481	-0,2	b	20,15	1,623
1	2,76	2,66	10,31	4,611	-0,2	b	21,29	1,666

Fortsetzung Tabelle A16

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	3,01	2,89	11,27	4,735	0,0	b	22,37	1,705
1	3,50	3,34	13,18	4,962	0,3	b	24,31	1,770
1	4,01	3,81	15,20	5,169	-0,4	b	26,15	1,825
1	4,51	4,26	17,20	5,365	-0,5	b	27,78	1,868
1	5,00	4,69	19,19	5,550	-0,2	b	29,24	1,901
1	5,50	5,13	21,25	5,743	0,4	b	30,64	1,927
1	6,01	5,58	23,38	5,925	-0,6	b	32,00	1,948
1	7,01	6,43	27,64	6,307	-0,6	b	34,40	1,967
1	8,00	7,25	31,99	6,703	0,2	b	36,56	1,969
2	8,99	8,04	36,48	7,072	-2,4	b	38,53	1,960
1	9,00	8,05	36,52	7,112	1,6	b	38,56	1,962
2	10,03	8,86	41,35	7,525	-1,1	b	40,50	1,940
2	11,00	9,60	46,07	7,986	-0,4	b	42,22	1,907
2	11,98	10,33	51,01	8,516	-0,3	b	43,89	1,859
2	12,97	11,04	56,20	9,080	-1,6	b	45,51	1,806
2	13,95	11,73	61,55	9,713	-1,6	b	47,08	1,747

Fortsetzung Tabelle A16

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F [ln(f_o/f)]/ 10^3 mol dm^{-3}
2	14,97	12,42	67,40	10,42	-6,1	b	48,68	1,677	
2	16,04	13,11	73,85	11,37	-4,0	b	50,31	1,592	
2	16,99	13,71	79,92	12,42	6,7	d	51,72	1,511	4,3755
2	17,15	13,81	80,97	12,59	3,8	d	51,96	1,494	4,2514
2	17,53	14,04	83,52	13,09	3,4	d	52,52	1,452	3,9610
2	17,96	14,30	86,48	13,73	0,7	d	53,18	1,399	3,6227
2	18,52	14,63	90,47	14,79	0,7	d	54,06	1,320	3,1736
2	19,02	14,92	94,17	15,91	-10,9	d	54,87	1,237	2,7545
2	19,27	15,07	96,08	16,83	0,0	d	55,32	1,187	2,5256
2	19,54	15,22	98,18	17,83	1,2	d	55,79	1,130	2,2861
2	19,74	15,33	99,77	18,62	-7,8	d	56,14	1,084	2,1021
2	20,05	15,50	102,3	20,42	-3,2	d	56,73	1,001	1,7998
2	20,26	15,61	104,0	22,09	10,4	d	57,14	0,938	1,5891

Tabelle A17 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 70 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihen 1 - 4 :

m_s/g = 0,22713

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 25,92

ϱ_o^l/mol dm^{-3} = 9,148

ϱ_o^g/mol dm^{-3} = 1,451

f_o/bar = 19,02

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	0,95	0,94	3,369	2,578	2,3	a	8,31	1,140
1	1,26	1,24	4,483	3,028	-0,7	b	10,53	1,216
1	1,50	1,47	5,350	3,313	0,4	b	12,07	1,278
1	1,76	1,72	6,295	3,558	0,2	b	13,61	1,341
1	2,01	1,96	7,208	3,759	-0,2	b	14,97	1,395
1	2,26	2,20	8,126	3,933	0,0	b	16,24	1,447
1	2,51	2,43	9,048	4,085	0,3	b	17,37	1,492
1	2,76	2,67	9,976	4,218	-0,3	b	18,49	1,535
1	3,01	2,90	10,91	4,342	-0,1	b	19,50	1,574
1	3,50	3,36	12,75	4,565	0,2	b	21,37	1,641
1	4,00	3,82	14,65	4,760	-0,2	b	23,08	1,698

Fortsetzung Tabelle A17

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	4,50	4,27	16,58	4,940	-0,2	b	24,62	1,746
1	5,00	4,72	18,53	5,110	-0,1	b	26,05	1,786
1	5,50	5,16	20,50	5,272	0,0	b	27,37	1,820
1	6,00	5,60	22,49	5,427	-0,3	b	28,62	1,847
1	7,00	6,47	26,56	5,743	0,0	b	30,92	1,887
1	8,00	7,31	30,74	6,046	-0,4	b	32,97	1,910
1	8,99	8,12	34,99	6,362	0,4	b	34,83	1,920
2	9,00	8,13	35,03	6,338	-1,7	b	34,85	1,922
1	9,94	8,89	39,18	6,672	1,5	b	36,51	1,922
2	10,00	8,94	39,45	6,666	-0,7	b	36,62	1,923
2	11,03	9,74	44,14	7,001	-1,4	b	38,29	1,913
2	12,04	10,52	48,89	7,369	0,5	b	39,87	1,897
2	13,05	11,27	53,81	7,745	-0,8	b	41,35	1,869
2	13,99	11,95	58,54	8,129	0,0	b	42,67	1,840
2	14,97	12,64	63,65	8,526	-2,2	b	44,01	1,805
2	16,06	13,39	69,58	9,062	0,0	b	45,46	1,758
2	17,03	14,03	75,10	9,561	-3,5	b	46,70	1,705

Fortsetzung Tabelle A17

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F [ln(f_o/f)]/ 10^3 mol dm^{-3}
2	17,30	14,21	76,67	9,669	0,1	d	47,02	1,705	5,3043
3	17,34	14,23	76,91	9,657	-2,5	d	47,06	1,703	5,2876
3	18,05	14,69	81,16	10,07	3,9	d	47,88	1,673	4,9028
4	18,91	15,23	86,53	10,18	-32,4	d	48,86	1,630	4,4454
3	18,98	15,27	86,97	10,67	12,7	d	48,93	1,627	4,4112
3	19,97	15,87	93,49	11,40	-14,8	d	50,04	1,519	3,8908
3	21,10	16,53	101,4	12,35	-1,8	d	51,32	1,454	3,2961
3	22,04	17,06	108,5	13,04	-26,2	d	52,39	1,381	2,7925
4	22,07	17,07	108,7	13,08	-24,3	d	52,41	1,379	2,7827
4	22,51	17,31	112,2	13,72	-2,0	d	52,93	1,350	2,5434
4	23,01	17,58	116,3	14,53	-2,3	d	53,53	1,289	2,2631
4	23,50	17,84	120,6	15,53	-2,6	d	54,13	1,220	1,9787
4	23,73	17,96	122,6	16,06	-6,5	d	54,43	1,183	1,8414

Tabelle A18 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 $m^2\ g^{-1}$) bei 90 °C (vgl.3.2.1)

Meßreihen 1 - 4 : m_s/g = 0,22715

Meßreihe 5 : m_s/g = 0,22711

Literaturdaten[17]

P_o/bar = 37,63

ρ_o^l/mol dm^{-3} = 7,450

ρ_o^g/mol dm^{-3} = 2,702

f_o/bar = 25,56

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	0,94	0,93	3,144	1,718	-0,8	a	5,55	1,065
1	1,21	1,19	4,057	2,092	0,0	b	6,97	1,103
1	1,51	1,48	5,076	2,438	0,3	b	8,46	1,150
1	1,77	1,74	5,964	2,691	-0,7	b	9,71	1,192
1	2,01	1,97	6,787	2,910	0,7	b	10,76	1,228
1	2,26	2,21	7,648	3,096	0,2	b	11,80	1,263
1	2,51	2,44	8,512	3,259	0,0	b	12,75	1,296
1	2,76	2,68	9,381	3,408	0,0	b	13,70	1,331
1	3,01	2,92	10,25	3,547	0,0	b	14,60	1,363
1	3,51	3,39	12,01	3,785	0,0	b	16,25	1,422
1	4,01	3,85	13,78	3,986	-0,1	b	17,74	1,474
1	5,00	4,76	17,34	4,329	0,0	b	20,40	1,561
1	6,02	5,68	21,08	4,619	-0,5	b	22,79	1,632

Fortsetzung Tabelle A18

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	7,00	6,55	24,75	4,872	-0,7	b	24,83	1,686
1	8,00	7,41	28,57	5,113	0,0	b	26,69	1,729
1	9,00	8,27	32,47	5,342	-0,1	b	28,42	1,762
2	9,01	8,27	32,51	5,333	-0,5	b	28,42	1,763
1	10,00	9,10	36,45	5,568	2,2	b	29,99	1,791
2	10,02	9,12	36,53	5,521	-2,2	b	30,03	1,794
2	11,98	10,71	44,62	5,954	-0,2	b	32,81	1,825
2	13,94	12,23	53,11	6,380	-0,4	b	35,28	1,830
2	16,05	13,81	62,75	6,871	-1,1	b	37,71	1,815
2	18,05	15,23	72,43	7,353	3,0	b	39,81	1,800
3	18,07	15,25	72,53	7,344	1,2	b	39,84	1,799
3	18,43	15,50	74,34	7,375	-0,8	b	40,20	1,803
5	19,22	16,04	78,38	7,775	7,2	b	40,95	1,761
2	20,04	16,59	82,69	7,835	-3,9	b	41,74	1,755
2	22,06	17,90	93,86	8,413	-0,3	b	43,60	1,716
2	24,06	19,13	105,8	9,050	2,4	b	45,35	1,664
3	25,57	20,01	115,6	9,547	-4,8	b	46,61	1,609
3	26,02	20,27	118,6	9,686	28,7	b	46,98	1,655
2	26,06	20,29	118,9	9,779	-1,5	b	47,01	1,589
2	26,64	20,61	123,0	10,01	-2,2	b	47,48	1,567

Fortsetzung Tabelle A18

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F [ln(f_o/f)]/ 10^3 mol dm^{-3}
5	27,83	21,26	131,7	10,57	11,5	d	48,21	1,527	2,8710
3	28,06	21,38	133,5	10,55	-0,7	d	48,35	1,517	2,8181
3	30,04	22,40	149,8	11,55	-5,4	d	49,57	1,415	2,3511
3	30,58	22,67	154,7	11,87	-7,4	d	49,91	1,384	2,2207
5	32,30	23,47	172,0	13,33	4,9	d	50,99	1,271	1,8099
4	32,74	23,67	176,9	14,05	30,7	d	51,27	1,236	1,6998
5	32,78	23,69	177,3	13,77	-2,3	d	51,30	1,232	1,6886
5	32,92	23,75	179,0	13,90	-4,7	d	51,39	1,220	1,6546
4	33,04	23,80	180,4	14,31	23,0	d	51,47	1,211	1,6261
5	33,19	23,87	182,2	14,14	-13,4	d	51,57	1,197	1,5856
5	34,00	24,21	192,5	15,05	-33,6	d	52,11	1,122	1,3801
5	34,97	24,60	206,7	16,42	4,1	c	52,95	1,071	
4	35,31	24,74	212,3	17,38	15,2	c	53,24	1,024	
5	35,43	24,78	214,3	17,29	-13,6	c	53,33	1,014	
4	35,49	24,81	215,4	17,71	10,6	c	53,39	1,004	
5	35,85	24,94	222,0	18,21	-2,9	c	53,68	0,975	
4	36,03	25,01	225,6	18,89	11,2	c	53,83	0,949	
5	36,29	25,10	231,0	19,26	-6,8	c	54,04	0,926	
4	36,61	25,22	238,4	20,12	4,4	c	54,32	0,896	

Fortsetzung Tabelle A18

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}	F [ln(f_o/f)]/ 10^3 mol dm^{-3}
5	36,86	25,30	244,7	20,88	4,0	c	54,52	0,866	
4	36,99	25,35	248,3	21,13	-5,9	c	54,64	0,854	
4	37,04	25,36	249,7	21,39	8,5	c	54,67	0,849	
5	37,29	25,45	257,5	22,60	61,7	c	54,90	0,827	
bzw. mit Anpassungsfunktion d:									
5	36,86	25,30	244,7	20,88	3,8	d	54,51	0,866	0,09800
4	36,99	25,35	248,3	21,13	-10,7	d	54,63	0,852	0,08122
4	37,04	25,36	249,7	21,39	5,8	d	54,65	0,848	0,07781
5	37,29	25,45	257,5	22,60	0,0	d	54,88	0,804	0,04602

Tabelle A19 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 m^2 g^{-1}) bei 97 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihen 1 - 2 : m_s/g = 0,22716 Kritische Dichte[17]: ϱ_c/mol dm^{-3} = 4,96

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,09	1,08	3,580	1,715	1,0	a	5,60	1,067
1	1,52	1,50	5,010	2,190	-2,6	b	7,58	1,111
1	2,01	1,97	6,652	2,648	-0,3	b	9,62	1,179
1	3,00	2,91	10,01	3,290	0,9	b	13,18	1,305
1	3,99	3,84	13,42	3,748	0,4	b	16,18	1,404
1	6,00	5,68	20,54	4,372	-2,0	b	21,07	1,559
1	7,99	7,44	27,85	4,847	-1,1	b	24,91	1,666
1	9,00	8,31	31,68	5,061	-1,0	b	26,60	1,704
1	10,10	9,23	35,93	5,268	-1,8	b	28,26	1,737
1	12,99	11,58	47,59	5,858	0,0	b	32,13	1,782
1	16,11	13,98	61,07	6,473	-2,2	b	35,70	1,786
1	19,07	16,11	74,89	7,084	3,1	c	38,66	1,781
1	22,08	18,15	90,21	7,730	2,3	c	41,38	1,745
1	25,06	20,03	107,0	8,459	3,6	c	43,84	1,691

Fortsetzung Tabelle A19

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	28,98	22,30	132,3	9,596	4,7	c	46,83	1,593
1	30,49	23,11	143,5	10,02	0,8	c	47,90	1,555
1	32,11	23,93	156,6	10,63	3,2	c	49,01	1,503
1	34,21	24,94	175,9	11,54	2,1	c	50,42	1,422
1	37,65	26,41	217,2	13,49	7,0	c	52,63	1,274
1	39,08	26,96	240,9	14,83	19,4	c	53,53	1,188
1	39,90	27,25	257,9	15,90	9,2	c	54,04	1,111
1	41,01	27,61	288,2	17,70	5,2	c	54,72	1,007
1	41,47	27,75	305,5	18,81	12,0	c	55,00	0,956
1	42,14	27,94	343,3	20,69	3,3	c	55,42	0,872
2	42,18	27,95	346,5	20,72	-3,4	c	55,44	0,868
2	42,73	28,08	536,9	23,61	0,7	c	55,76	0,767
2	42,92	28,11	600,1	24,87	21,1	c	55,84	0,736
2	43,09	28,13	619,8	28,21	166,0	b	55,89	0,684
2	43,19	28,15	628,1	30,83	130,0	b	55,96	0,616
2	43,23	28,16	631,0	32,84	100,0	b	55,99	0,571
2	43,28	28,16	634,4	33,52	168,0	b	56,03	0,572

Fortsetzung Tabelle A19

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\varrho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	43,32	28,17	636,9	32,59	-47,0	b	56,06	0,551
2	43,40	28,18	641,6	25,21	26,4	b	56,09	0,731
2	43,46	28,19	644,8	17,04	-141,0	b	56,11	0,988
2	43,63	28,21	653,0	13,10	-102,0	b	56,14	1,292
2	43,78	28,23	659,2	12,22	35,9	b	56,17	1,539
2	44,07	28,25	669,4	10,26	-36,8	b	56,19	1,718
2	44,20	28,26	673,4	9,398	10,2	b	56,20	1,965
2	44,54	28,31	682,7	8,224	10,8	b	56,25	2,252
2	45,29	28,41	699,1	6,741	-74,3	b	56,33	2,445
2	46,60	28,58	720,3	5,882	-101,0	b	56,46	2,448

Tabelle A20 Ergebnisse zur Adsorption von Propan(g) an Graphon (a_s = 87 $m^2\ g^{-1}$) bei 98 °C (vgl. 3.2.1)

Meßreihen 1 - 3 : m_s/g = 0,22712 Kritische Dichte[17]: ρ_c/mol dm^{-3} = 4,96

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^σ/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^\sigma/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	1,09	1,08	3,570	1,681	0,8	a	5,50	1,065
1	1,26	1,24	4,132	1,882	0,1	b	6,26	1,078
1	1,51	1,49	4,962	2,154	-0,3	b	7,40	1,112
1	1,76	1,73	5,796	2,395	0,2	b	8,45	1,145
1	2,01	1,97	6,633	2,605	0,1	b	9,45	1,176
1	2,26	2,21	7,473	2,796	0,0	b	10,41	1,207
1	2,51	2,45	8,316	2,969	0,3	b	11,33	1,237
1	2,76	2,69	9,163	3,118	-0,4	b	12,20	1,267
1	3,00	2,91	9,980	3,254	0,3	b	12,98	1,293
1	3,51	3,39	11,72	3,501	-0,2	b	14,57	1,348
1	4,00	3,85	13,42	3,711	0,3	b	15,98	1,397
1	5,00	4,78	16,91	4,048	-0,5	b	18,57	1,485
1	5,99	5,67	20,44	4,326	-0,6	b	20,78	1,554
1	7,00	6,57	24,10	4,586	0,0	b	22,80	1,611
1	8,00	7,45	27,80	4,814	-0,2	b	24,63	1,657

Fortsetzung Tabelle A20

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
1	9,00	8,31	31,57	5,028	0,2	b	26,29	1,695
1	10,03	9,18	35,53	5,219	-0,7	b	27,86	1,727
1	12,02	10,82	43,43	5,602	-0,7	b	30,60	1,768
1	13,94	12,34	51,38	5,973	-0,5	b	32,94	1,786
1	16,08	13,97	60,67	6,396	-0,9	b	35,31	1,786
1	19,04	16,12	74,38	6,990	-1,8	b	38,26	1,769
1	22,18	18,25	90,24	7,639	2,3	c	41,06	1,747
1	25,04	20,06	106,2	8,318	3,6	c	43,39	1,698
1	28,14	21,89	125,5	9,165	3,5	c	45,75	1,624
1	31,00	23,44	146,1	10,09	4,7	c	47,79	1,542
2	32,49	24,20	158,2	10,58	1,0	c	48,80	1,496
2	32,87	24,38	161,5	10,73	1,3	c	49,05	1,483
2	33,35	24,62	165,7	10,98	0,6	c	49,38	1,458
2	34,91	25,35	180,8	11,66	-0,4	c	50,40	1,400
2	34,99	25,38	181,6	11,80	5,4	c	50,44	1,391
2	36,47	26,03	198,0	12,48	-0,3	c	51,38	1,334
2	36,49	26,04	198,2	12,48	-0,5	c	51,40	1,334
2	37,27	26,37	208,0	12,94	0,0	c	51,89	1,299
2	37,83	26,60	215,6	13,36	2,2	c	52,24	1,269

Fortsetzung Tabelle A20

Meß-reihe	P/ bar	f/ bar	$\rho/10^{-2}$ mol dm^{-3}	Γ^{σ}/ µmol m^{-2}	$\Delta\Gamma^{\sigma}/10^{-2}$ µmol m^{-2}	Anp.-Fkt.	π / mN m^{-1}	Z_{2d}
2	38,81	26,98	230,5	14,24	1,6	c	52,85	1,204
2	39,83	27,35	248,8	15,38	4,3	c	53,47	1,130
2	40,86	27,71	272,0	16,83	4,8	c	54,12	1,045
3	41,73	27,98	298,2	18,62	14,0	c	54,65	0,958
3	41,83	28,01	301,9	18,62	-9,2	c	54,72	0,947
3	42,27	28,14	320,6	19,75	2,4	c	54,99	0,903
3	42,55	28,22	335,7	20,52	1,1	c	55,17	0,872
3	42,95	28,33	366,2	22,81	14,3	c	55,43	0,792
3	43,29	28,41	416,9	26,70	47,5	c	55,64	0,688
3	43,44	28,44	466,6	27,66	-21,7	c	55,73	0,648
3	43,60	28,47	532,3	29,57	15,4	c	55,82	0,615
3	43,80	28,50	580,3	28,42	0,1	c	55,92	0,638
3	43,84	28,51	586,3	25,24	35,0	b	55,95	0,728
3	43,93	28,52	597,6	21,01	87,6	b	55,97	0,901
3	44,19	28,56	620,5	14,15	-18,8	b	56,03	1,266
3	44,43	28,60	635,1	11,89	-13,3	b	56,08	1,511
3	44,76	28,64	650,2	10,03	-6,0	b	56,12	1,802
3	45,10	28,69	662,4	8,362	-47,4	b	56,17	2,060
3	45,26	28,71	667,3	7,879	-3,7	b	56,19	2,300
3	45,39	28,73	671,0	7,509	-46,7	b	56,20	2,283
3	46,16	28,84	689,3	6,495	-181,0	b	56,30	2,197

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich herzlich für seine Unterstützung bei der Bewältigung theoretischer und experimenteller Probleme.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei allen Angehörigen des Institutes und der Zentralen Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Rainer Löring

24.9.1950	in Gelsenkirchen geboren Eltern: Hannelore und Walter Löring
1957-1961	Besuch der Volksschule in Gelsenkirchen-Resse
1961-1969	Besuch des Max-Planck-Gymnasiums in Gelsenkirchen-Buer (math.-nat. Zweig)
6.6.1969	Abitur
Juli 1969- Okt. 1970	Wehrdienst
WS 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
9.10.1972	Vordiplomprüfung
31.5.1976	Diplomprüfung (Diplomarbeit: "Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur Messung der Dichte verflüssigter Gase entlang der Sättigungsdruck-Kurve")
ab Nov. 1976	Doktorarbeit
ab 1.1.1979	Wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

Familienstand: Verheiratet, ein Kind

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321